



TITLE:

ソルボリシスパルプ化プロセスの 開発に関する研究(Dissertation_全 文)

AUTHOR(S):

土屋, 寛

CITATION:

土屋, 寛. ソルボリシスパルプ化プロセスの開発に関する研究. 京都大学
, 1992, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1992-11-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3064128>

RIGHT:

ソルボリシスパルプ化プロセスの

開発に関する研究

1 9 9 2 年

土屋 寛

ソルボリシスパルプ化プロセスの

開発に関する研究

1992年

土屋 寛

目 次

第1章 序論

はじめに	1
1. 1 クラフトパルプ化技術の概要	
1.1.1 プロセスと脱リグニン反応	3
1.1.2 化学パルプ化の動向	8
1. 2 オルガノソルブパルプ化法の概要と現状	9
1. 3 リグニン分解物を利用する	
オルガノソルブパルプ化プロセス	13
1. 4 本論文の内容	14

第2章 クラフトパルプ化プロセスのエクセルギー解析と

オルガノソルブパルプ化プロセスの可能性

はじめに	18
2. 1 エクセルギー概念とエクセルギー損失	19
2. 2 パルプ化プロセスの物質収支とエクセルギー計算...	20
2. 3 単位プロセスにおけるエクセルギー損失	23
2. 4 エクセルギー解析からみたK Pプロセス	29
2. 5 パルプ化プロセスの高効率化の可能性	31
本章の結言	33

第3章 ソルボリシスパルプ化法における蒸解条件の検討

はじめに	34
3. 1 ソルボリシスパルプ化の概要と	
蒸解溶媒に関する考察	35
3. 2 クレゾールを用いた蒸解条件の検討	
(ソルボリシス蒸解実験法)	39
3. 3 結果及び考察	
3.3.1 蒸解液組成(液比、蒸解液と水の混合比)	
の影響	41
3.3.2 樹種による影響	43
3.3.3 温度の影響	48
3. 4 ソルボリシスパルプの品質	51
本章の結言	53

第4章	アミン添加ソルボリシスバルブ化プロセスの速度論的研究	
	はじめに	54
4. 1	クレゾールによる脱リグニン反応に関する 反応条件.....	55
4. 2	実験	58
4. 3	実験結果及び考察	58
	本章の結言	73
第5章	アンモニア及び無機アルカリ添加ソルボリシスバルブ化の検討	
	はじめに	74
5. 1	実験	74
5. 2	実験結果と考察	75
	本章の結言	80
第6章	ソルボリシスバルブの洗浄に関する検討	
	はじめに	83
6. 1	ソルボリシスバルブの洗浄にかかわる基礎物性と 洗浄工程のシミュレーション	
6.1.1	相互溶解度データ	84
6.1.2	有効拡散定数	84
6.1.3	洗浄槽内温度分布	86
6.1.4	洗浄工程のシミュレーション	91
6. 2	洗浄実験	
6.2.1	一次洗浄を想定した熱水洗浄実験	93
6.2.2	二次洗浄を想定した置換洗浄実験	95
6. 3	洗浄実験の結果と考察	
6.3.1	熱水洗浄	95
6.3.2	高液比洗浄実験	98
6.3.3	一次洗浄による分解糖の溶出と溶媒除去率	104
6.3.4	置換洗浄	106
6.3.5	混合溶媒蒸解バルブの洗浄	109
6.3.6	リグニンの洗浄挙動	109
6. 4	蒸解および洗浄工程のマスフロー	
6.4.1	蒸解工程と一次洗浄工程.....	117

6.4.2 二次洗浄工程（デイフューザー洗浄）	119
本章の結言	121
第7章 ソルボリシスバルブ化プロセスの工学的検討	
はじめに	122
7.1 プロセス設計条件とブロックフロー	123
7.2 各プロセスの概要	
7.2.1 蒸解工程	125
7.2.2 洗浄工程	125
7.2.3 黒液中の蒸解薬液回収工程	125
7.3 プロセスのエネルギー収支	130
本章の結言	134
第8章 結論と将来展望	135
引用文献	137
《Appendix》	
I 平行板 (Slab) 中からの拡散式の解	141
II 紙バルブの試験法	145
謝 辞	150

第 1 章

序 論

はじめに

今日世界で生産されるパルプの約65%は化学パルプ化法に依っている。化学パルプ化法としてサルファイト法、ソーダ法、クラフト法などがある中で、ほとんどの新設パルプ工場ではクラフト法が選択され、クラフトパルプ化（KP）プロセスは圧倒的な優勢を保っている。わが国の全パルプ生産高の内、化学パルプが70%を越えており、その内90%以上、約700万トン／年をKPプロセスに依り生産している。

KPプロセスに根本的な問題が無いわけではない。蒸解中の炭水化物の損失が多い、漂白工程が複雑である、補給が必要とされる硫黄損失分は環境問題に直接つながっていること等が挙げられる。将来に向けてパルプ化プロセスの単純化、生産性の向上が求められるのは、この様な性能・規模のKP生産工場に有限な木材資源を供給し続けられるだろうかの不安が増大しつつあるからである。¹⁾

これまでも、わが国ではパルプ生産にかかわるいくつかの課題を解決してきた。資源問題では広葉樹の利用を積極的に推進し、世界に先駆けてKP法による広葉樹パルプの本格生産にふみきった。パルプ品質の面からは適材とされる針葉樹を調達することが困難になったことによる。また環境保全に関しては排水量・汚濁負荷の低減を実現し、無公害パルプ化プロセス実用化への試みもなされた。更にエネルギー問題への対処として使用重油の大幅な低減を行なった。この様な技術水準に到るまでには欧米先進国から導入した技術を十分に理解し、使いこなすことによって大型化、高速化、および計装・自動化を進めてきた。わが国での直面する問題への対応の際の正確な把握と的確な対処という積極性およびそれを裏付けるパルプ化に関する研究が推進力であったといえる。

化学パルプ化の研究は、従来主として木材化学的な立場から行なわれてきた。

特にアルカリ薬品と木材成分との反応に関する報告は膨大な数にのぼる。この反応はアルカリ水溶液と木材チップとの混合物を圧力容器内で170℃前後に保持することから蒸解反応と呼ばれ、パルプ化プロセスの主たる反応である。反応は木材から主にリグニン分を分解・抽出する固液抽出と見なせるが、リグニン構造の複雑さからくる分解反応の多様性が解決を困難にしているものと思われる。更に蒸解反応ではパルプの主成分である炭水化物（セルロース）の分解溶出反応が並行して進行することから、リグニンを選択的に除去する反応条件の探索が必要となる。

蒸解反応の目的は木材から脱リグニンすることであるが、その化学的機構は木材組織内のリグニンの分布、化学薬品の組織内への浸透・拡散、リグニン-炭水化物結合の開裂、反応生成物の木材組織外への拡散、フラグメント化した分子の安定化、同時に炭水化物の分解溶出が起こる等、多くの素過程が複雑にいらっている。²⁾ 加えてリグニンの分解反応の多様性から反応の量論関係に定量性が得難いため、反応を速度論的に検討する方法としては特定の木材成分の総括的な減少速度を追跡することになる。この様に複雑なパルプ化プロセスを化学工学の見地から研究しようとするのは、蒸解反応における物質移動を総括的な速度として整理し、反応条件の最適化を図るという目的の他に、プロセス解析による省エネルギーの可能性を探索しようという目的のためである。

木材はある程度再生可能な資源であるにも拘らず、その莫大な消費のために森林資源は減少の一途を辿るばかりである。パルプ原料である木材チップは建築材や家具材に使用した残りの辺材が大部分であるとはいっても、木材資源が無ければパルプの生産はできない。現在わが国でK P法によるパルプ生産量が圧倒的に多いのは得られるパルプの物性が優れていること、そしてパルプに不要な有機物を燃焼させてエネルギーとして回収し、同時に蒸解薬品の回収・再利用ができるからである。パルプに不要な有機物の主要な成分はリグニンであるがその化学構造はフェニルプロパンを基本骨格とした、天然高分子化合物である。石油資源に

替わる炭素源としてリグニンが利用可能であれば、単に燃焼させて水蒸気をつくりK Pプロセスのユティリティとして利用するよりは木材の資源としての高度利用が促進される。

現行のK P法に較べて低エネルギーでパルプを分離し、K P法では燃焼させているパルプ以外の有機物を分離して利用することが可能なプロセスを構築できれば、それは資源・環境・エネルギーのどの面からみてもパルプ製造と共存し、原料化学薬品を供給し得る有望な化学工業プロセスとなるであろう。

1. 1 クラフトパルプ化技術の概要

1.1.1 プロセスと脱リグニン反応

木材チップからパルプを分離する実用的方法の主流は、クラフト (Kraft) 法である。Fig.1.1にプロセスの概要を示した。(本プロセスの詳細については第2章で述べる。) NaOHとNa₂Sを水溶液として170℃前後でチップを蒸煮する蒸解反応で、パルプ成分が分離される。得られたパルプは搾水、洗浄により蒸解薬液(黒液)と分離されて(粗パルプ)漂白工程へ送られるが、リグニンを始めとする有機物を含んだ黒液は濃縮工程を経て回収ボイラー中での燃焼、苛性化工程を経てNaOHとNa₂S水溶液(白液)として再使用される。回収ボイラーでは分離された木材中のパルプ成分(主にセルロース)以外の有機物を燃焼させて蒸気を作り、背圧タービンを作動させて、ユティリティーとして電力と蒸気を得る。

このK Pプロセスでは、木材成分の内、炭水化物を主体とするパルプ以外の反応生成物は一括して濃縮・燃焼させている。従って反応を定量的に追跡するためには総括的なリグニン除去速度または炭水化物(セルロース)の残存率の経時変化を測定することにより反応速度に関する考察がなされている。

K P法は1879年、ドイツのC.F.Dahlによって開発されて以来、幾多の改良を経て1930年代から大きく成長した。その後生産効率とパルプ品質の観点から速度に関する考察が加えられるようになり³⁻⁷⁾、1957年にそれまでの脱リ

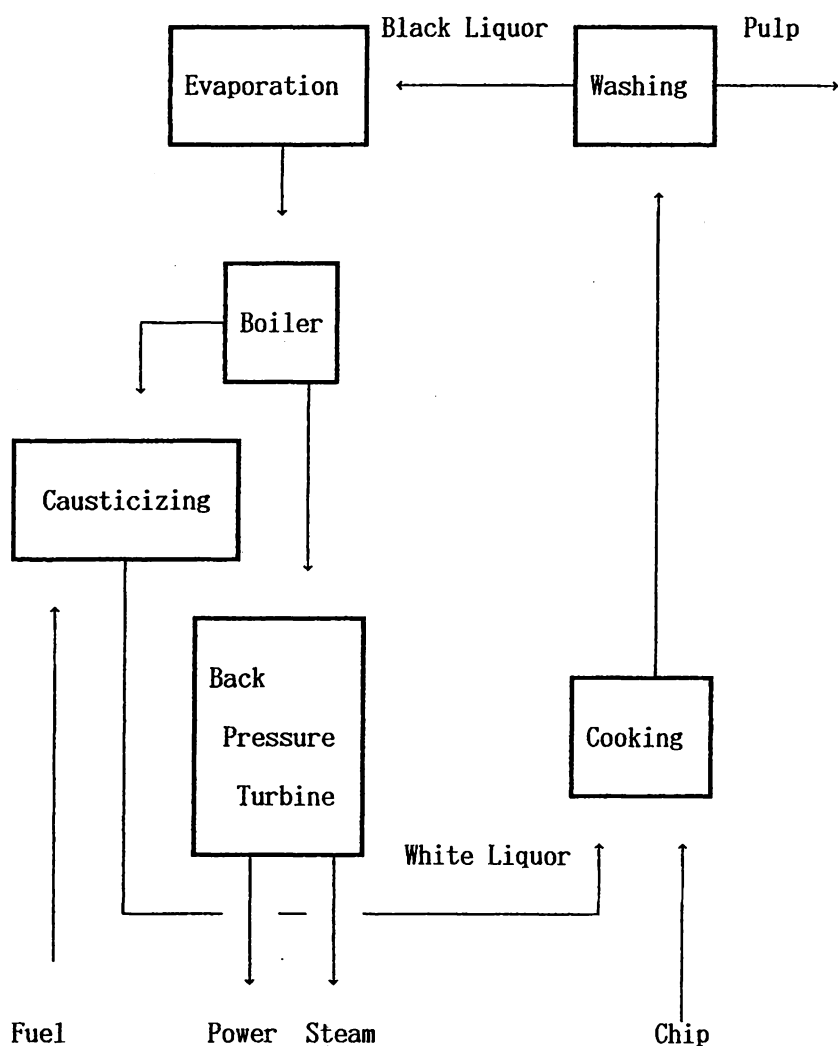


Fig.1.1 Block flow diagram of kraft pulping process.

グニン速度に関する研究から得られた知見をもとにK. E. Vroomが反応温度と反応時間に関する、操業上有効なパラメーターとしてH-ファクター概念を提案し⁸⁾ 今日でも活用されている。1960年代になって反応速度に及ぼすアルカリ濃度、硫化ソーダ濃度等の影響について、更に詳細な研究が行なわれた。⁹⁻¹¹⁾ 1970年

代になるとコンピューターを利用したプロセスコントロールのためのモデル式として、これらの蒸解変数を組み込んだ反応速度式の有用性が明らかになり、更に活発な研究が行われるようになった。

これまでの研究から反応温度 T 、 OH^- 濃度 $[\text{OH}^-]$ 、 SH^- 濃度 $[\text{SH}^-]$ 、チップ厚さ (C. T.) に反応時間 t を加えた5変数を蒸解反応変数として考慮しておかねばならないことが明かとなった。これらの変数は反応容器である蒸解釜を操業する上でも主要な操作因子となると思われる。

最近のこの分野での研究は、わが国でも時を同じくして山陽国策パルプ(株)岩国研究所¹²⁾、(株)日本紙パルプ研究所¹³⁾で行なわれた。どちらも脱リグニン反応速度を定量的に記述することを目指し、速度式の濃度依存項にこれらの変数を組んでいる。両者の基本式を並べてみると次のようになる。

$$-dL/dt = K \cdot [\text{OH}^-]^{\alpha} \cdot [\text{SH}^-]^{\beta} \cdot L^n \cdot \exp(-E/RT) \quad (1.1)$$

(山陽国策)

$$-dL/dt = K \cdot [\text{OH}^-]^{\alpha} \cdot [\text{SH}^-]^{\beta} \cdot [\text{C. T.}]^{\gamma} \cdot L^n \cdot \exp(-E/RT) \quad (1.2)$$

(紙パ研)

ここで L :残留リグニン量(Total Lignin;% on wood)、 E :活性化エネルギー(KJ/mol)、 T :反応温度(K)、 K :定数、 R :気体定数(J/mol·K)、 t :反応時間(min)、C.T.:チップの厚さ(mm)である。

紙パ研による基本式の変数には、手割チップ厚さ (C. T.) の項が入っている。これは反応速度に対するチップ厚さの影響を無視できないこと、適用性の広い実用的な速度式を得ることを目的として、あえて変数として取り入れている。各々の定数は実験結果の回帰式として決められた。Table 1.1に式(1.3)中の各係数および冪数を示した。得られた速度式を用いて、蒸解反応の最適条件を検討している。¹³⁾

Table 1.1 Coefficients and numerical powers in eq. (1.2) for overall reaction rate in kraft pulping processes.

Wood species	K	E KJ/mol				
			α	β	γ	n
Beech (T.L.)	1.55×10^{16}	147.2	1.05	0.30	-0.22	1.9
J.R. Pine (T.L.)	1.10×10^{18}	170.9	0.47	0.32	-0.10	2.1
Beech (CH. -41.7)	1.30×10^{13}	136.1	1.50	0.12	-0.38	3.1
J.R. Pine (CH. -38.0)	4.43×10^{12}	135.4	0.66	0.13	-0.18	2.7
Beech (T.Y. -41.7)	3.72×10^{13}	135.8	1.17	0.20	-0.29	2.4
J.R. Pine (T.Y. -38.0)	1.96×10^{14}	147.3	0.71	0.24	-0.15	2.4

T.L.:Total Lignin(Appendix II-1.2参照), CH.:Carbohydrate(=T.Y.-T.L.),

T.Y.:Total Yield

Fig.1.2はリグニン残留量と得られるパルプの収率(%対チップ)を表している。パルプ中のリグニン残留量が数% (対チップ) となった時点から更に反応を継続すると急激な収率低下が起こることが解る。この図で示される明確な反応段階を次のように区別する。すなわち反応開始直後の易溶性炭水化物の急激な減少段階を初期脱リグニン(Initial delignification stage)、それに続くリグニンの分解溶出段階を主脱リグニン(Bulk delignification stage)、そして脱リグニン量に対して炭水化物の分解溶出量が急激に多くなる残留脱リグニン段階(Residual delignification stage)と呼ばれている。上質紙用パルプ生産の蒸解プロセスでは、パルプ収率の低下を防ぐため、残留脱リグニン段階の直前で反応を停止す

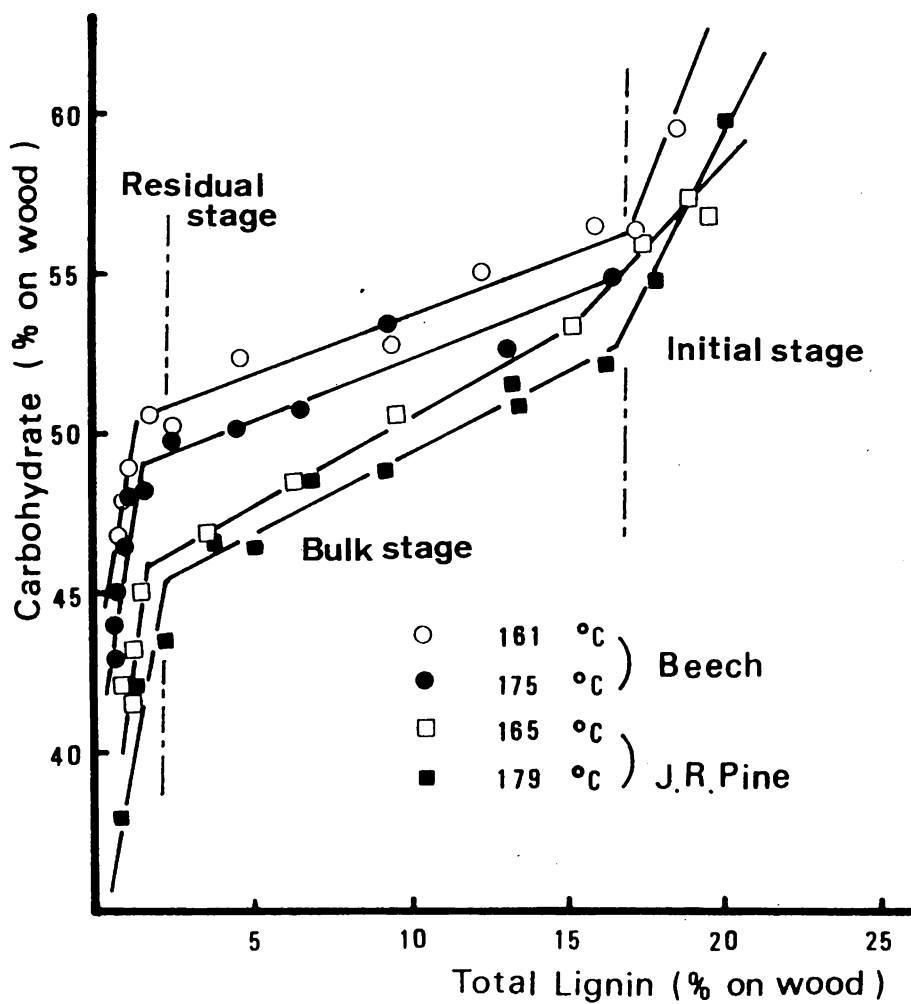


Fig.1.2 Yields of carbohydrate vs residual lignin in kraft pulping.

る。従って得られたパルプ（未晒パルプ:Unbleached kraft pulp）中には2～3%のリグニンが残留しており、これは酸素により1～1.5%まで脱リグニンした後、漂白工程で除去される。漂白工程は塩素、二酸化塩素、次亜塩素酸などの各薬品毎に、連続した処理工程が組まれており（漂白シーケンス）、パルプの白色度を向上させることを目的としている。

1.1.2 化学パルプ化の動向

化学パルプ化のうちでK P法による生産量が圧倒的に多いのは、得られるパルプの物性がすぐれ、パルプに不要な有機物をエネルギーとして回収し、同時に蒸解薬剤の回収再利用が可能なプロセスであるという合理性に基づくものであることは既に述べた。資源・環境・エネルギーの観点から理想的なパルプ化プロセスを想定した場合 “望ましいパルプ化プロセス” が備えるべき条件とは次のようなものと考えられる。

- (1) パルプの収率が高い。
- (2) 低消費エネルギーである。
- (3) パルプ化プロセスが単純で処理コストが低い。
- (4) 高白色度で安定な保存漂白である。
- (5) 漂白処理プロセスが単純で無塩素漂白である。

“望ましいパルプ化プロセス” へのこれらの各条件に対して、技術的な対応としていくつかの提案がなされ、生産工程に取り入れられたり、実証プラントまで終了した技術もある。すなわちアントラキノン添加によるK Pの脱リグニン反応速度の向上¹⁴⁻¹⁷⁾、省エネルギーバッチ蒸解システム¹⁸⁻²²⁾の技術開発、回収ボイラーと苛性化工程の高効率化を目指した直接苛性化法^{23, 24)}の開発などは今後のパルプ化技術に対して重要な要素を与えるであろう。そして技術評価の基準を木材成分の高度利用に置くと、指向すべき最も重要な技術的対応は現行のK P法では単に燃焼させているパルプ成分以外の有機物の有効利用にあるといえる。

このために考えられる方策は二通りある。一方はリグニンを含んだままパルプとして使用する技術の開発、他方はリグニン成分を分離して、その工業薬品としての利用を別途考慮することである。前者はつきつめれば保存漂白技術の確立、すなわちパルプ収率の向上と同時にパルプの漂白安定化技術の開発であり、後者は有機溶媒によりリグニン分を抽出して利用しようとするオルガノソルブパルプ化プロセスの開発である。

1. 2 オルガノソルブパルプ化プロセスの概要と現状

オルガノソルブパルプ化プロセスでは脱リグニン反応媒体である蒸解薬液として含水有機溶媒を用いる。有機溶剤は主としてリグニンを溶解抽出する作用を持っている。蒸解液が有機溶媒のみの場合には、反応は進行せず、混合された水は炭水化物の分解・溶出に関与し、有機溶媒によるリグニン抽出の開始剤として作用すると考えられる。最近各方面から研究開発が進められているが、共通する問題点は、炭水化物分解溶出反応に比較して脱リグニン反応が高い選択性を持たないこと、パルプと有機溶剤との分離が困難なこと及びパルプ以外の木質成分を溶媒からいかに効率的に分離するかということ等である。種々のオルガノソルブパルプ化プロセスに共通するプロセスフローをFig. 1. 3に示す。

パルプ化プロセスによって木材チップからパルプ、リグニン、ヘミセルロース由来の糖類が分離される。オルガノソルブパルプ化プロセスはパルプを得るという目的の他にリグニン及び糖類を分離して木材成分の高度利用の原料とすることを一つの目的としており、木材総合利用システムの基礎をなすべきプロセスと言える。^{25, 26)}

これまでのオルガノソルブパルプ化プロセスの研究開発の流れをみると²⁷⁾、1970年代までは、多様な有機溶媒を用いて脱リグニン反応に関する基礎的な研究が行なわれ、1980年代に入って溶媒の取捨選択がなされて、アルコール類²⁸⁻³²⁾、フェノール類^{33, 34)}有機酸等によるパルプ化プロセス及びエンジニ

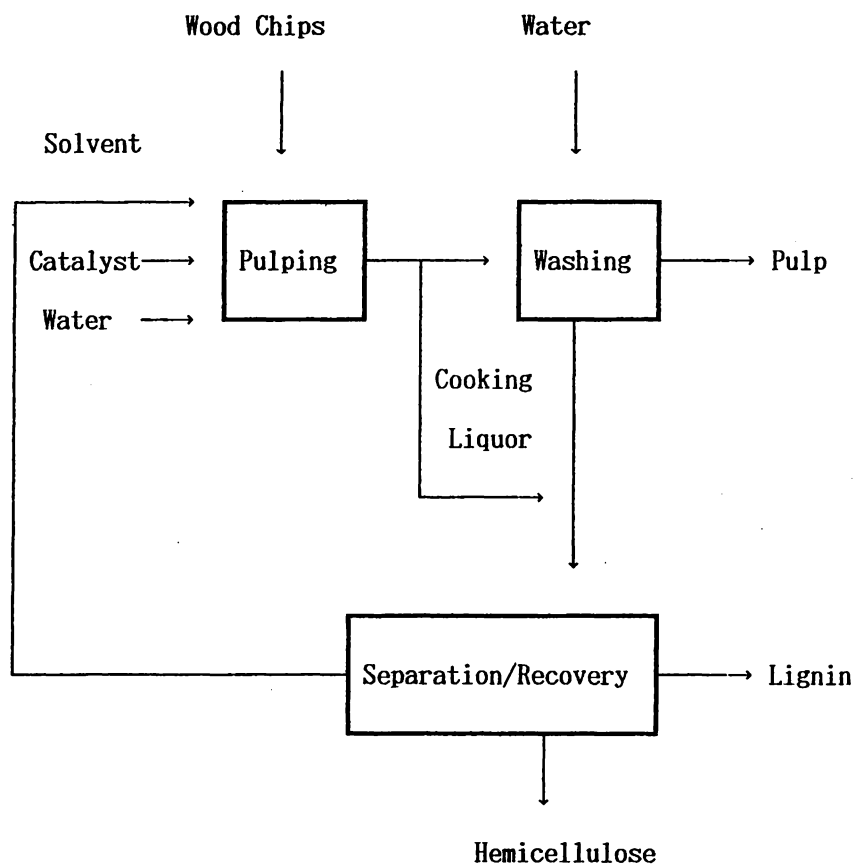


Fig.1.3 Schematic diagram of organosolv pulping process.

アリングの検討^{35, 36)}が行われた。1985年にはTappi Pulping Conferenceにおいてオルガノソルブパルプ化法に関する討論会が開かれ、主要なパルプ化法について可能性が議論された。1987年には International Symposium on Wood and Pulping Chemistry (ISWPC) の一環として Nonconventional Pulping and Bleachingに関するセミナーが開催され、オルガノソルブパルプ化法が従来法と比較、論議された。Table 1.2 にオルガノソルブパルプ化法に関する研究の流れを示し、Table 1.3³⁷⁾に各プロセスの特徴を示してある。

いずれの場合もパルプ化副産物の利用による木材資源の有効利用を省資源に結び付け、サルファーフリーのパルプ化プロセスであることから環境問題での優位

Table 1.2 Research and development on organosolv pulping.

～1970's	<p>多数の基礎研究報告、基本概念に関する特許</p> <p>(『バルブ化法』よりも『バイオマス利用』の概念)</p> <p>Alcohol, Phenol, Organic Acid, Ketones, S-Compound, Amineなどを蒸解溶媒としてバルブ成分を分離</p> <p>バルブ化プロセスとしての認識は希薄</p>
1985	<p>Tappi Pulping ConferenceでKP法主力国による評価</p> <p>Phenol-HCl法 (フィンランド), Cresol+Phenol法 (日本)</p> <p>EtOH法 (アメリカ), MeOH-AlCl₃, MgCl₂法 (カナダ)</p> <p>などの提案、検討</p>
1987	<p>4th. ISWPC (Paris, 1987 April 26～May 5)</p> <p>International Seminar on Non-conventional Pulping and Bleaching</p> <p>環境・資源問題が急務な欧州での考え方が示された。</p> <p>MeOH-Alkali法 (西ドイツ), Acetic acid-HCl法 (西ドイツ), MeOH-Bisulfite法 (西ドイツ), Peroxyformic acid法 (フィンランド), Acetic acid法 (アメリカ) の研究・検討</p>
1990～	<p>バルブ生産プロセスの実施</p> <p>EtOH法 (ALCELLプロセス～Repap Enterprise社、カナダ)</p> <p>30t/day以上</p> <p>MeOH-Alkali法 (MD-Organosolvプロセス～MD-Organocell社、西ドイツ) 100t/day?</p>

Table 1.3 Characteristics of each organosolv pulping process.

バルブ化条件	原料	研究機関	特徴	リグニン及びヘミセルロースの利用
アルコール系 ³¹⁾ エタノール (水50%、160-220℃)	カバ アスベン	パム ⁷⁾ 化、インジニアリング : バイオロジカル・エナ- ジー・コーポレーション	製紙用バルブ バルブ品質、収率はK P 並	リグニン-フェノール- ホルマリン樹脂 食品バイスター
メタノール ³⁰⁾ (水50-60%、Ca、Mg塩 触媒、140-200℃)	カバ アスベン トウヒ	パム ⁷⁾ 化、L. バスツナー インジニアリング : エルテンエンジニア リング (オランダ)	製紙用バルブ 品質、収率はK P 以上 高温で短時間 (数十分) 処 理	リグニン粉末 (K P S P リグニンの代替) 糖
メタノール・アルカリ (第1段: 水50%、190℃ 第2段: 水66%、NaOH: 10%、170℃) ²⁹⁾	カバ スブルース マツ	パム ⁷⁾ 化、インジニアリング : M D - オルガノセル (西ドイツ)	二段蒸解 製紙用バルブ 収率はK P 並 品質はK P 以上	フェノール類、有機酸、 廃水処理剤、飼料、糖ア ルコール
フェノール類 ³²⁾ リグニン分解フェノ ール類 (水10-20%、 170-185℃) ³⁴⁾	針葉樹 広葉樹	パム ⁷⁾ 化: 日本紙バルブ研究所 インジニアリング: 日揮 (共同研究機関: 北海道大学 農学部、化学研究所、 農産品科学研究所、四国工業 技術試験所)	製紙用バルブ 収率はK P 以上 品質はK P 以上 リグニンを蒸解溶媒、工業 原料として利用	リグニン分解フェノール類 及びそのポリマー 糖アルコール
フェノール ³³⁾ (水50-60%、酸触媒 100℃)	カバ マワラス バガス	パム ⁷⁾ 化: パツテルメモリアル 研究所 (スイス) インジニアリング: リンテック (フィンランド)	溶解製紙用バルブ (条件により 収率はK P 並か低い 可能で処理 常圧)	リグニン分解フェノール類 糖
有機酸 ³⁵⁾ 酢酸 (水5-50%、 175-220℃)	カバ スブルース アスベン	パム ⁷⁾ 化: R. A. ヤング (ウイス コンシン大、アメリカ) インジニアリング: バイ (アメリカ)	製紙用バルブ 収率はK P 並 溶媒回収は主として抽出	リグニン系接着剤 フルフラール等

性を挙げ、さらに濃縮・燃焼工程を除くことが可能なことから省エネルギープロセスとなり得ることを期待している。しかしながら現段階ではパルプ品質がK P法に勝る点がないこと、リグニンを原料とする経済的に魅力のある用途が見いだせないこと、有機溶媒の環境への放出が全くないプロセスの構築が可能か等の課題を併せ持っている。このことからわが国においては、当面オルガノソルブパルプ化プロセスのために初期投資を行い、K Pプロセスからの転換を強く進める要因は考えられないが、国際競争の激化が予想される現在、新技術に対する可能性を見極めるための研究が推進されている。

1. 3 リグニン分解物を利用するオルガノソルブパルプ化プロセス

木材成分の約1/4を占めるリグニンは樹種のちがいにによりその化学構造に差異はあるが、基本骨格はフェニルプロパンを主体にしており（リグニンの基本構造については巻末Appendix Fig.A.1 参照）その分解物はフェノール系物質の混合物である。従ってフェノール系溶媒を抽剤としたパルプ化プロセスとリグニンの単離プロセス及び分解プロセスを組み合わせることにより、木材をパルプ、ヘミセルロース、リグニンに単離した上で、リグニン分解物から得られる化学工業原料及び蒸解溶媒として利用可能な成分を同時に生産するオルガノソルブパルプ化プロセスを想定することができる。Table 1.3 に示したようにスイスのバテルメモリアル研究所が提唱し、フィンランドのリンテクノが工業化を検討した、フェノールを蒸解溶媒として用いたパルプ化プロセスはすでにわが国にも特許出願³²⁾されている。

同様な概念に基づいて榊原³³⁾等はクレゾールを蒸解溶媒としたソルボリシスパルプ化プロセスを想定し、パルプ化反応条件の検討と得られるパルプの品質について報告し³⁸⁾、リグニンの分解方法として水添分解を検討した。³⁹⁾ それによればソルボリシスパルプ化により得られたパルプは製紙用原料としてクラフトパルプに近い品質を持つばかりでなく、ヘミセルロースは加水分解されて

単糖類となり、広葉樹を原料とした場合、その60%以上がキシロースである。またリグニンは有機相中に溶出しており、その構造にほとんど変質がなく、低分子化が進んでいるだけといわれる。

今後望まれるパルプ生産プロセスは資源・環境の面から、木材成分の完全分離による高度利用とパルプ化工業の共存が可能であること、クラフトパルプ化で問題視される硫黄による環境汚染が解決できることなどの条件を満たす必要がある。このような条件に対してソルボリシスパルプ化は有望な方法であるといえる。しかしながら、このようなソルボリシスパルプ化に関して、想定した通りのプロセス構築が可能かどうか技術的には多くの検討すべき課題が残されている。

1. 4 本論文の内容

本研究は昭和58年度下期より62年度末まで4年半にわたって組織された『新蒸解法パルプ製造技術に関する研究開発』、クレゾールを主体とした溶媒を抽剤とする通称『ソルボリシスパルプ化法の研究開発』プロジェクトの一環として行われた。このプロジェクトは㈱日本紙パルプ研究所を中心に日揮㈱、化学技術研究所、製品科学研究所、四国工業技術試験所、北海道大学から成る産・官・学共同研究のために組織され、各研究機関で要素研究が行われた。

㈱日本紙パルプ研究所においてはパルプ化反応条件に関する研究、パルプの洗浄に関する研究、パルプの漂白に関する研究、リグニン利用に関する研究、排水処理に関する研究、パルプ製造プロセスの検討が行われた。

本論文はそのうちパルプ化反応条件の決定、選択的脱リグニン反応の探索、パルプの洗浄、パルプ製造プロセスの検討についての研究成果をまとめた。各章の内容は次の通りである。

第1章では既存のパルプ化の技術動向を解説し、現行パルプ化技術の主流であるクラフトパルプ化(KP)法に関する、反応工学的研究の一端を紹介した。KP法が化学パルプ化法の主流として今後存続するためには原料である木材資源の

供給に不安があるため、木材資源の高度利用を目標として、現状のK Pプロセスではただ燃焼させてエネルギーとして利用している木材成分を分離するパルプ化プロセスについて示した。そのためのパルプ成分分離法として、各種有機溶剤を抽剤としたオルガノソルブパルプ化法の概要を述べた。

・浅岡宏、土屋寛：ケミカルパルプの研究動向

紙パ技協誌vol.40 (8) 5-12, 1986 に掲載

・土屋寛：ケミカルパルプ

紙パ技協誌vol.41 (10) 3-13, 1987 に掲載

参考論文

・Kojima, M., J. Aoi, H. Tsuchiya and T. Nagasawa:

Reaction Kinetics in Kraft Pulping.

International Symposium on Wood and Pulping Chemistry

(ISWPC) (Tsukuba, 1983) Proc. vol. 2, 125-130 にて発表

・小島、青井、土屋、長沢、小宮山、井上：kraftパルプ化の速度論的研究

化工論文集vol.12 (5) 550-556, 1986 に掲載

第2章ではK Pプロセスのエネルギー解析をエクセルギーの概念にもとづいて行なった。わが国の典型的なK Pパルプ化工程と薬品回収工程について物質収支、熱収支を立て、エクセルギー損失について詳細に議論した上で、ソルボリシスパルプ化プロセスの可能性についてエネルギー面から予測検討した。

・土屋寛、小宮山宏：エネルギー収支の観点からの問題点と可能性

化学工学vol.49 (10) 12-16, 1985 に掲載

・土屋寛、小宮山宏：エクセルギーによるKPプロセスの解析

紙パ技協誌vol.39 (11) 44-52, 1985 に掲載

・熊沢英博、土屋寛：最近の省エネルギーの考え方

染色工業vol.39 (4) 188-195, 1991 に掲載

第3章ではクレゾールを抽剤とした（ソルボリシス）パルプ化の反応条件につ

いて検討し、パルプの品質面から、K Pプロセスによって得られるパルプと比較することにより、ソルボリシスパルプ化プロセスの問題点を明かにした。。

・Kachi, S. and H. Tsuchiya: Characteristics of Solvolysis Pulping

1988 Spring Conference, Canadian Pulp & Paper Association,

Technical Section, Session 5, (Jasper, Alberta) にて発表

・可知省吾、土屋寛: ソルボリシスパルプ化法の研究 (1)

紙パ技協誌 vol. 43 (9) 69-74, 1989 に掲載

第4章ではソルボリシスパルプ化反応において、炭水化物の分解反応を抑え、脱リグニン反応が選択的に進行する条件を探索した。助剤添加を検討し、2種類のアミンの添加と反応温度の調節とを組み合わせることで、炭水化物の分解反応を制御する具体的条件を提案した。

・Miyazaki, K., Y. Iwanaga and H. Tsuchiya:

Effect of amine on cresol pulping.

The 3rd International Cellulose Conference

(Kyoto, Nov., 1988) Proc. Pt. 1, 75-80 にて発表

・土屋寛、宮崎敬爾、岩永雄三、若井誠:

アミン添加ソルボリシスパルプ化の速度論的研究

化工論文集 vol. 17 (4) 867-872, 1991 に掲載

第5章ではクレゾールと水との混合液に、苛性ソーダやアンモニアを過剰量添加することにより、酸性度を抑制した蒸解液を使用して蒸解反応を進めた場合には、炭水化物の分解反応が更に抑えられ、パルプ品質は収率とともに向上することを明かにした。

・土屋寛、若井誠: アルカリ添加ソルボリシスパルプ化の検討

化工論文集 vol. 17 (6) 1222-1224, 1991 に掲載

第6章ではパルプと蒸解溶媒とを分離する洗浄工程について検討した。洗浄工程は蒸解後のチップ形状を保ったパルプの熱水洗浄とそのパルプを解繊してバル

ブマット中を洗浄水が移動する置換洗浄とに分けて実験を行った。これにより蒸解・洗浄工程における物質の流れに関してある程度の精度で計算が可能になった。

洗浄の繰り返し実験により、熱水を用いてもパルプ中の残留リグニンを除去することができないことがわかった。そこで蒸解後のパルプを未使用の蒸解溶媒を用いて抽出することにより、熱水では除去できなかった残留リグニンが除去されることを実験的に確認した。蒸解工程の終りにパルプ中のリグニン抽出工程を組み入れることを提案した。

・冷田、若井、小島、宮崎、岩永、松下、土屋：ソルボリシスパルプ化法の研究(2)

紙パ技協誌vol. 43 (10) 79-87, 1989 に掲載

第7章ではパルプ化プロセスの各要素研究の結果を総合して、ソルボリシスパルプ化プロセスを構築し、プロセスの物質収支を立てて必要な装置の大きさと蒸気・電力等のユティリティー量に関する検討からエネルギー消費の面からK Pプロセスと比較検討した。

・中村哲士、土屋寛、長沢武夫：ソルボリシスパルプ化法の研究(5)

紙パ技協誌vol. 44 (2) 55-61, 1990 に掲載

第8章 結論と将来展望

ソルボリシスパルプ化法の検討結果と将来についての考え方を示した。

第2章 クラフトパルプ化プロセスのエクセルギー解析とオルガノソルブパルプ化プロセスの可能性

はじめに

木材からパルプを得るプロセスの主要な構成は木材チップの前処理、パルプ化（蒸解）、洗浄、漂白、蒸解薬品の回収と定形化している。プロセスの構成が決まることで省エネルギーの限界も決定される。この場合、大幅に効率を高めるためにはプロセスそのものの転換が必要となる。パルプ化プロセスについて言えば、基本的には木材組織からリグニン成分の化学的切断およびその分離プロセスである。分離に必要とされる熱力学的エネルギーは比較的小さいから、理想的にはリグニン成分の化学的開裂に相当するエネルギーの投入によって、木材からパルプを単離し、かつリグニンなど他の木材構成成分を分離すれば、それらを工業薬品の原料として利用が可能な筈である。現在のパルプ化プロセスがこのような理想的な利用状況と比較してどのような水準にあるのか、またパルプ化プロセスの現在の主要構成はその限界状態に対してどのような状況にあるかなどを判定する必要があるであろう。エネルギー収支の観点からこれらの問題および可能性を検討しようとする場合、これまでのように単に熱収支を立てて熱の利用状況を確認するだけでは十分とは言えない。

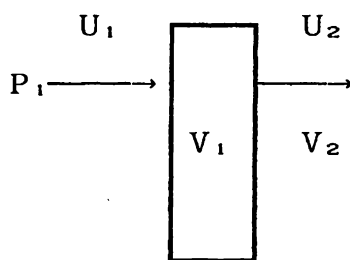
第一次オイルショック以来エクセルギー概念によるプロセス解析が多くの化学プロセスに適用され、プロセスの省エネルギー検討に役割を果たしてきている。パルプ化プロセスのような固液系に対してもエクセルギー概念に基づいたプロセス解析を試み、エネルギー有効利用のための問題点と可能性について検討を加えた。

2. 1 エクセルギー概念とエクセルギー損失⁴⁰⁻⁴²⁾

工業プロセスに投入されるエネルギーは主に熱エネルギーと電気エネルギーである。これを省エネルギーの立場でとらえるとき、プロセスの不可逆性を生産性とのかねあいでできるだけ小さくする事が目的になる。この不可逆性を評価する量としてエクセルギーが有効である。

エクセルギーとは、ある物質系が温度、圧力、組成等の変化によって、その系にエネルギー変化を生じたとき、系の周囲以外に変化を残さずに取り出し得る最大仕事であり、有効エネルギーとも呼ばれる。熱力学的な考察によれば、圧縮気体が周囲の環境圧力になるまでの最大仕事は次ぎのように表現できる。

圧力 P_1 、内部エネルギー U_1 の作用気体が、体積 V_1 のシリンダー内に流入し



て W_{\max} の仕事をしたのち、圧力 P_0 、温度 T_0 の環境中に体積 V_2 、内部エネルギー U_2 で排出された時の最大仕事 W_{\max} は次式で与えられる。

$$W_{\max} = (U_1 - U_2) - T_0 (S_1 - S_2) + P_1 V_1 - P_0 V_2 \quad (2.1)$$

P_0, T_0 ここで $U + P V = H$ であるから有効エネルギーは

$$W_{\max} = H_1 - H_2 - T_0 (S_1 - S_2) = \varepsilon \quad (2.2)$$

Fig.2.1 Conversion of heat

into work

と表される。

更に変形すると、 $\Delta S = \Delta H / T$ であるから

$$(d\varepsilon / dT)_P = C_P (1 - T_0 / T) \quad (2.3)$$

となって、有効エネルギーとは熱量とカルノー効率の積である事が解る。

エクセルギー損失を計算するにはプロセス全体の物質の流れ（ストリーム）を把握する必要がある。その上で各単位プロセスでの整合性のとれた物質収支に基

づき、流入側と流出側でそれぞれ ε を計算し、差を求める事になる。正確に言うと計算されたエクセルギーの差は各単位プロセスで消費された有効エネルギーを定量的に表している。従ってエクセルギー損失を小さくする事が、直接省エネルギーとなる。

2. 2 パルプ化プロセスの物質収支とエクセルギー計算

エクセルギー損失を具体的に定量化するために、プロセス全体に整合性のとれた物質収支が必要とされる。Fig.2.2にK P法における典型的な蒸解・回収工程の物質収支を示した。

このプロセスでは原料である木材チップは広葉樹であり、約40%の水分でスチーミングベッセルに投入される。スチームにより空気をバージされたチップは、流通式の蒸解釜へ圧入される。(Fig.2.2右下) ここでチップはNaOH、Na₂Sの水溶液中で168℃に保たれて脱リグニン反応及び一部炭水化物の分解溶出を伴ってパルプが分離される。蒸解釜の下流では洗浄ゾーンと呼ばれる釜内向流洗浄により蒸解薬液の回収(黒液)を行っている。蒸解釜を出た(ブロー)パルプは、洗浄工程でパルプ中の蒸解薬剤と溶出有機物を洗い出し、漂白工程へ移送される。一方回収された蒸解液(黒液)は、多重効用缶及びカスケードエバポレーターで濃縮されて回収ボイラーで自燃させる。ここではNa₂CO₃の生成と還元性雰囲気によるNa₂Sの生成を目的としている。併せて蒸解薬液中の有機物の燃焼により、ユーティリティーとして高圧蒸気を得ている。

回収ボイラーで生成したNa₂CO₃、Na₂Sは熔融状態(スメルト)で苛性化工程へ送られる。苛性化工程ではCaOと反応させてNa₂CO₃をNaOHに転換させる。消和・苛性化を経たCaCO₃はロータリーキルンで分解されてCaOとして再使用される。回収されたNaOH、Na₂Sを再び濃度調整して蒸解薬液(白液)とする。

回収ボイラーで得られた高圧蒸気により背圧タービンを作動させて電力を得ると共に抽気して中圧・低圧蒸気を得て利用している。このプロセスフローはパルプ

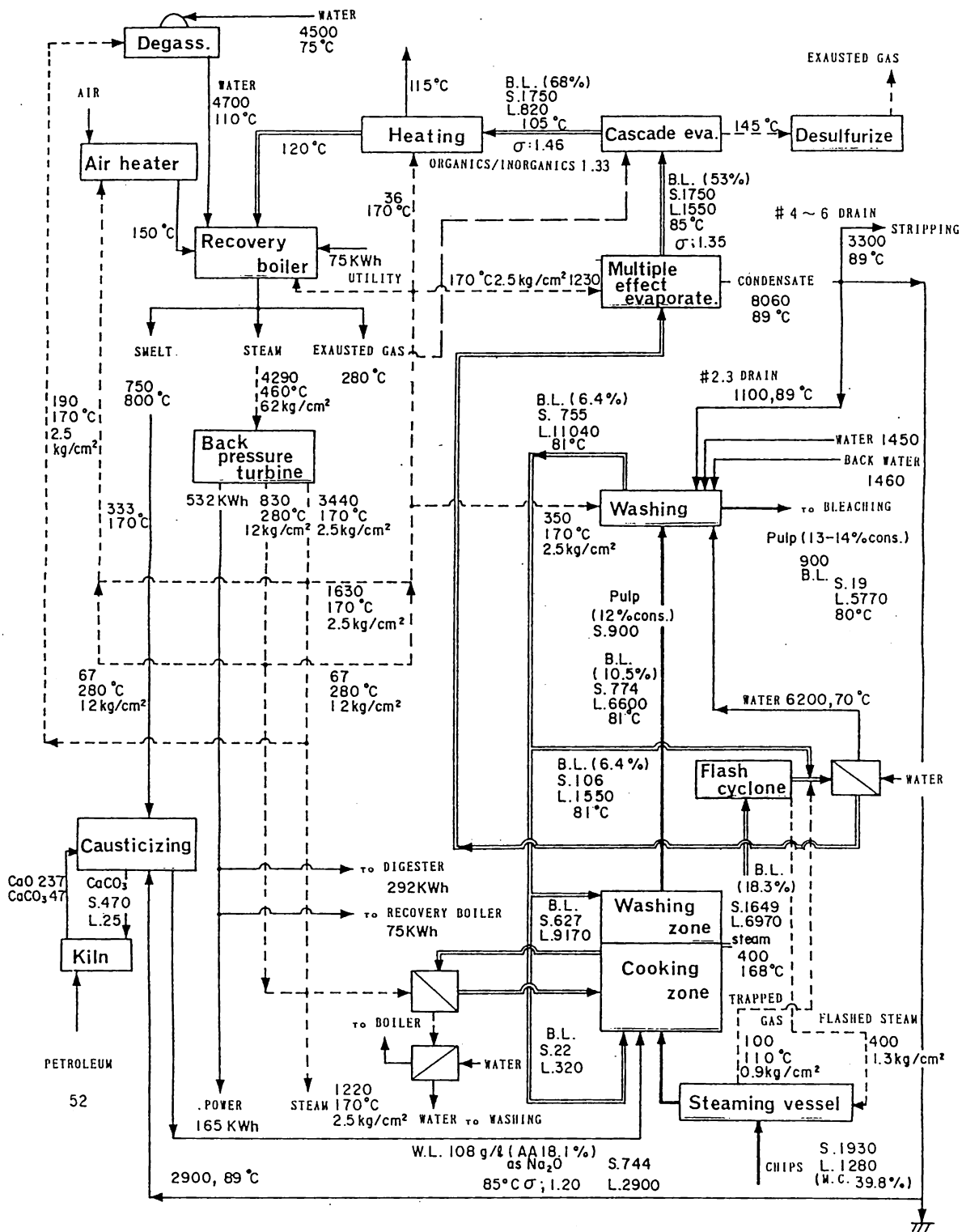


Fig.2.2 Block flow diagram of general kraft pulping and recovery processes along with material balance. (kg/ADTPulp)

収率46.6%、各数値は風乾パルプ1ton (ADT) 当たり (絶乾パルプとしては0.9ton) の収支で示してある。従ってこのK Pプロセスの全容としては、絶乾1,930kgの木材チップと重油52kgを投入して、絶乾900kgのパルプと165KWhの電力及び低圧蒸気 (170℃、2.5kgf/cm²) 1,220kgを得ているということになる。

この物質収支を基にして単位プロセス毎にエクセルギー計算を行うことになるが、基本的には先に示した熱力学的に誘導された式を適用する。具体的には次式を用いて計算した。

(1) 発生蒸気のエクセルギー

$$\varepsilon = H - H_0 - T_0 (S - S_0) \quad (2.4)$$

過熱蒸気のH, Sはi-s線図から求める。

(2) 固形物のエクセルギー

温度変化による変動量を計算する。

$$\Delta \varepsilon_{\text{solid}} = C_p \{ (T - T_0) - T_0 \ln (T / T_0) \} \quad (2.5)$$

(3) 燃料のエクセルギー

重油及び黒液の燃焼の際のエクセルギーは高位発熱量 (H_h) から、近似式により変換する。

$$\varepsilon_{\text{fuel}} = \varepsilon_0 + \Delta \varepsilon_T \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_0 = 0.975 H_h \text{ (液体燃料におけるRantの式)}$$

$$\Delta \varepsilon_T = C_p \{ (T - T_0) - T_0 \ln (T / T_0) \} \quad (2.7)$$

(4) 化合物のエクセルギー

スメルト中のNa₂CO₃, Na₂SやキルンでのCaOの生成については生成ギブス自由エネルギー (G_f°) から計算する。 G_f° の値は化学便覧などから引

用するが、化合物によっては H_f° を当てる。

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \Delta \varepsilon_T \quad (2.8)$$

$$\varepsilon^\circ [L_l M_m N_n] = l \varepsilon^\circ [L] + m \varepsilon^\circ [M] + n \varepsilon^\circ [N] + G_f^\circ \quad (2.9)$$

(ここで L, M, N は化合物の構成元素を表す)

(5) 混合ガスのエクセルギー

燃焼排ガスの場合は混合ガスとして計算する。

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \Delta \varepsilon_T \quad (2.10)$$

$$\varepsilon^\circ = \sum n_i \varepsilon_{i^\circ} + RT_0 \ln (n_i / \sum n_i) \quad (2.11)$$

ここで

ε : エクセルギー

ε° : 標準エクセルギー

ε_{i° : 混合ガス中のi成分の標準エクセルギー

H, H_0 : エンタルピー

S, S_0 : エントロピー ; T_0, H_0, S_0 は25°C (298° K) を基準とする。

C_p : 平均定圧比熱容量

n_i : 混合ガス中のi成分のモル数

R : 気体定数

Table2.1に各プロセスの物質収支に基づいたエンタルピー収支およびエクセルギー収支の計算結果を示した。表中エクセルギー損失(loss)として示したのは各プロセスにおいて消費された有効エネルギーである。Fig.2.3にK Pプロセスの有効エネルギー(エクセルギー)の流れを、その量に応じた幅で表した。

2. 3 単位プロセスにおけるエクセルギー損失

エクセルギー収支表の内、各プロセスの損失について数値の大きいプロセスの順にならべた結果をTable2.2に示した。これを見るとクラフト蒸解・回収工程で

Table 2.1 Heat and exergy balances on each unit of kraft pulping process.

Steaming Vessel

Heat Balance				Exergy Balance			
in	MJ	out	MJ	in	MJ	out	MJ
steam	1,086.2	va-purged* chip	234.3	steam	222.6	va-purged chip*	28.9
		moisture	592.5			moisture	72.0
		exhausted steam	259.4			exhausted steam	45.2
						loss	76.5
	1,086.2		1,086.2		222.6		222.6

*va-purge:vapor pressure treatments to expel air in wood chips.

Digester

Heat Balance				Exergy Balance			
in	MJ	out	MJ	in	MJ	out	MJ
chip	665.7	pulp	69.9	chip	101.3	pulp	5.9
white liq.	910.4	black liq.	6,053.0	white liq.	69.0	black liq.	989.9
black liq.	2,225.5	steam	1,074.5	black liq.	183.3	steam	270.3
heat exchanged				heat exchanged		loss	424.7
cook.liq.	981.6			cook. liq.	286.6		
power	1,050.6			power	1,050.6		
	5,833.8		7,197.3		1,690.8		1,690.8

Washing

Heat Balance				Exergy Balance			
in	MJ	out	MJ	in	MJ	out	MJ
steam	944.7	black liq.	2,652.2	steam	228.0	black liq.	218.4
pulp	69.9	pulp	69.9	pulp	5.9	pulp	5.4
black liq.	1,597.5	water with		black liq.	133.5	water with	
water	1,167.3	pulp	1,351.9	water	80.3	pulp	112.1
drain				drain		loss	139.4
condensate	294.6			condensate	27.6		
	4,074.0		4,074.0		475.3		475.3

Multiple effect evaporator

Heat Balance				Exergy Balance			
in	MJ	out	MJ	in	MJ	out	MJ
black liq.	2,526.3	black liq.	512.1	black liq.	247.3	black liq.	45.6
steam	3,319.6	drain		steam	801.2	drain	
		condensate	2,158.1			condensate	221.3
		latent heat				loss	781.6
		of evaporation	3,175.7				
	5,845.9		5,845.9		1,048.5		1,048.5

continued from Table 2.1.

Cascade evaporator

Heat Balance				Exergy Balance			
in MJ		out MJ		in MJ		out MJ	
dry exhausted gas	3,192.4	dry exhausted gas	1,504.6	exhaust. gas	2,384.9	exhausted gas	1,597.9
moist.in		moist.in		black liq.	45.6	black liq.	50.2
exhausted gas	4,488.6	exhausted gas	6,356.8			loss	782.4
black liq.	619.7	black liq.	439.4				
8,300.6		8,300.6		2,430.5		2,430.5	

Recovery boiler

Heat Balance		Exergy Balance	
in MJ	out MJ	in MJ	out MJ
black liq.	steam generated 13,721.4	black liq.	steam
combust. 23,189.0	exhausted gas 7,684.3	combustion 23,639.6	generated 5,582.3
air 1,526.7	Na_2SO_4 reduction 822.6	air 2,046.4	exhausted gas 2,384.9
water 1,674.4	smelt 2,015.9	water 200.4	smelt 2,417.9
power 284.1	loss 2,430.1	power 284.1	loss 15,785.8
26,674.3	26,674.3	26,170.9	26,170.9

Back pressure turbine

Heat Balance				Exergy Balance			
in MJ		out MJ		in MJ		out MJ	
high press.		power	1,914.6	high press.		power	1,914.2
steam	13,731.5	mid.press.steam	2,406.6	steam	5,582.3	mid.prss.steam	779.5
		low press.steam	9,410.3			low prss.steam	2,241.0
						loss	647.6
13,731.5		13,731.5		5,582.3		5,582.3	

Rotary kiln

Heat Balance			Exergy Balance				
in	MJ	out	MJ	in	MJ	out	MJ
petroleum combust.	2,437.6	sensible heat	268.6	petroleum combust.	2,312.5	sensible heat	139.3
sludge	28.9	heat of decompo.	826.3	sludge	2.5	heat of decompo.	
air	109.2	exhausted gas	801.7	air	140.6	exhausted gas	1,111.7
		radiation	618.4			loss	160.2
							1,044.3
	2,515.0		2,515.0		2,455.6		2,455.6

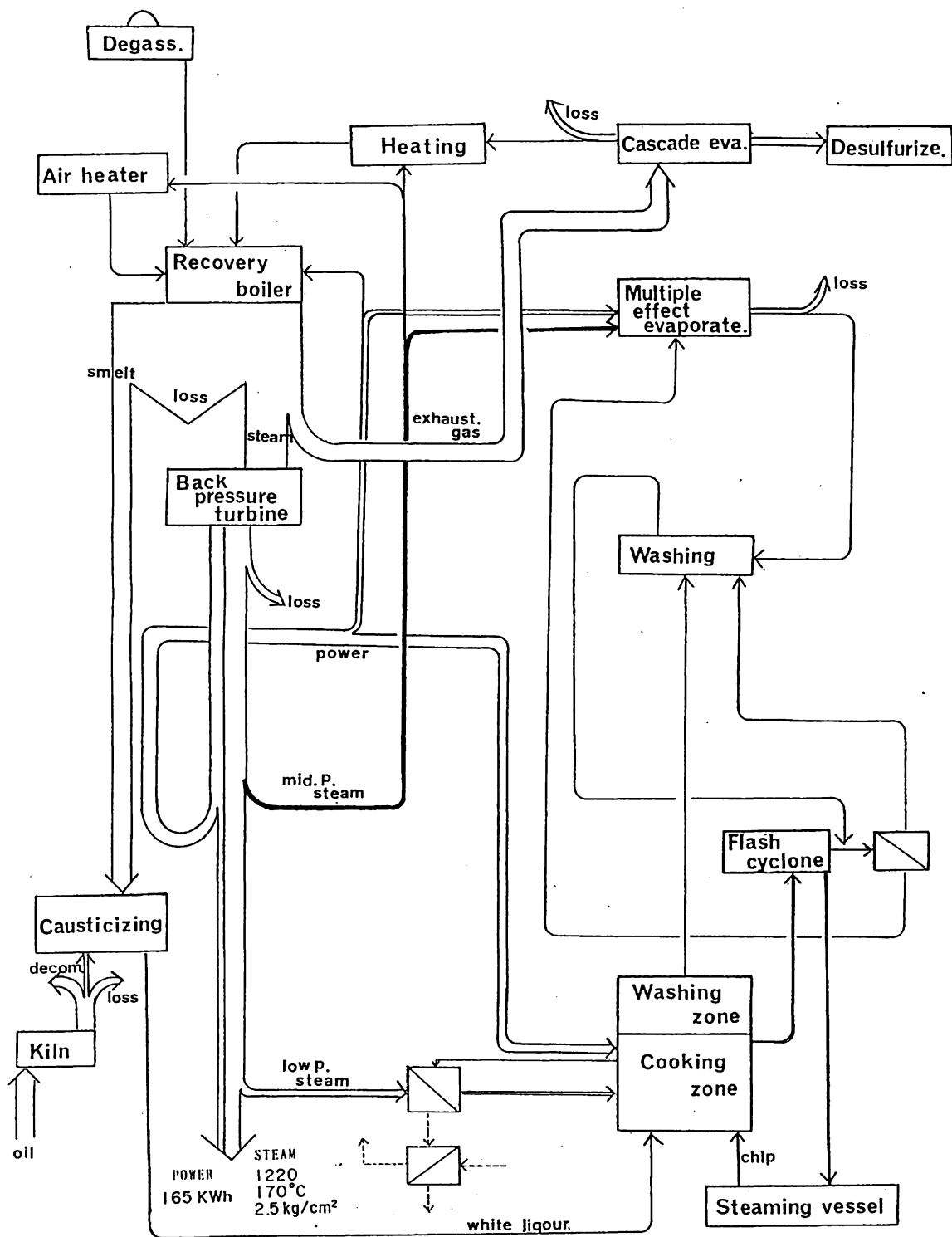


Fig.2.3 Exergy balance for typical kraft pulping and recovery process.

Table 2.2 List of exergy loss on each unit of kraft pulping process.

Unit process	Exergy loss	Ratio
1. Recovery Boiler	3,772.9 MJ/ADTPulp	(80.0%)
2. Rotary Kiln	249.6	(5.3%)
3. Multieffect Evaporator	186.8	(4.0%)
3. Cascade Evaporator	187.0	(4.0%)
5. Back Pressure Turbine	154.7	(3.3%)
6. Digester	111.5	(2.4%)
7. Washing Process	33.2	(0.7%)
8. Steaming Vessel	18.2	(0.4%)

のエクセルギー損失は、回収ボイラーで全体の80%を占めていることが判る。この回収ボイラーでは還元性雰囲気中で Na_2SO_4 を Na_2S へ還元する反応のために一次空気をしばって燃焼させる必要があり、燃焼効率を悪くする原因ともなっていると思われる。更に燃焼黒液の水分の問題がある。多重効用缶、カスケードエバポレーターにより自燃可能な濃度まで濃縮されてはいるが、やはり32%の水分の蒸発熱は燃焼効率に大きな影響を与えていると思われる。薬剤の回収をも目的としたKPプロセスでの回収ボイラーの燃焼効率を大幅に向上させる余地を見つけることは難しい。

ロータリーキルンでは、購入した重油を燃焼させて、 $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO}$ の分解反応から苛性化用の生石灰を得ている。この工程の省エネルギーは購入重油の省エネルギーに直接結び付く。この収支表ではエンタルピー損失の明細が不充分であるが、更に詳細な物質収支をとって、省エネルギー可能な方策を検討すべきであろう。キルンを流動培焼炉に転換している例もあり、またセメント業界ではニューサスペンジョンプレヒーター(NSP)方式とよばれるキルンも実用化されているので⁴³⁾、比較検討が可能と思われる。製紙技術研究組合で開発が進められた直接苛性化法^{23, 44)}はキルンを必要としない薬剤回収法である。省エネルギーを目的としたプロセス変換例として注目に値しよう。

蒸解釜の熱収支について注目すべきこと (Table 2.1 参照) は風乾パルプ1 t 当たり約1.2GJだけ放出熱の方が高いという熱収支である。クラフト法による脱リグニン反応は発熱反応ではないと言われてきたが、これをパルプ収率46.6%で計算すると、水分39.8%の木材チップ1kg当たりの発熱量は約380kJに相当する。アルカリと有機物の反応熱に関する定量的な研究が必要とされる。蒸解反応温度は広葉樹・針葉樹共に現在170℃前後であるが、発熱反応であるので更に高い温度で蒸解反応を進める事によりエクセルギー効率を向上させる可能性がある。反応温度を高温にすることにより、スチームの抽気または熱交換により出力のエクセルギーの向上が可能になろう。

リグニン反応のみを生じる反応の実験条件の検討から、ブナ材での反応初期段階では高温（実験では185℃）で行うべきであると報告されているが¹³⁾、エクセルギー的にも、反応速度的にも蒸解温度を高くすることが望ましい。しかし蒸解反応では脱リグニン反応と共にセルロースの分解溶出反応も進み、パルプの品質面から望ましい蒸解反応温度が与えられる。

2. 4 エクセルギー解析からみたK Pプロセス

Fig. 2.4は蒸解・回収工程の全容を表したものである。この物質収支からプロセスのエクセルギー効率（ η ）をつぎの計算式にしたがって求めた。

$$\eta = \Sigma (\text{出力エクセルギー}) / \Sigma (\text{入力エクセルギー}) \quad (2.12)$$

Fig. 2.4の全てをエクセルギー換算して得られた入出力のエクセルギー効率は約47%であった。（木材チップとパルプのエクセルギーは等価とし、燃焼エクセルギーである25MJ/kgとして計算した。）

Table 2.3はこのK Pプロセスと他の化学工業プロセスとのエクセルギー効率を比較したものである。⁴⁵⁾ 他の化学プロセスに比してエクセルギー効率が低い。入力エクセルギーとして計算される原料木材の50%以上を燃焼させて蒸気として回収していることから、燃焼反応によるエクセルギー損失、伝熱や放射によるエクセルギー損失が出力エクセルギーを少なくしているからである。燃料として原料である木材成分を利用している限り不可避な損失であり、この損失を減少させるには熱回収の強化など出力エクセルギーを上げる方策を探索する必要がある。さらに原料である木材チップの有機物の一部を燃焼する際、燃焼物の水分が高く廃ガス中の蒸気として出力する熱量が30%を越えることから、黒液燃焼効率を上げる事が困難であるということをプロセスの弱点として挙げる事ができる。

パルプ化プロセスはリグニン成分の化学的開裂を目的とした反応プロセスとそ

れを分離する分離プロセスおよび蒸解薬品の回収を目的とした燃焼プロセスで構成されている。Table 2.2 に示される各プロセスにおけるエクセルギー損失を比較すると、分離プロセスである洗浄工程でのエクセルギー損失が最も低水準であり、化学反応プロセスである蒸解プロセス、ロータリーキルン及び蒸発プロセスであるエバポレーターが一桁高い水準を示している。そして燃焼工程である回収ボイラーではさらに一桁高い水準のエクセルギー損失を示している。しかもパルプ化プロセス中のエクセルギー損失の80%がこの燃焼プロセスに集中している事を考えあわせると、燃焼工程を必須とする現在のKPパルプ化プロセスでは、大幅にエクセルギー効率を向上させる余地を見いだす事は難しい。

このパルプ化プロセスのエクセルギー効率を大幅に向上させるために、現在回収ボイラーでただ燃焼させている木材成分を物質として取り出すことが考えられる。

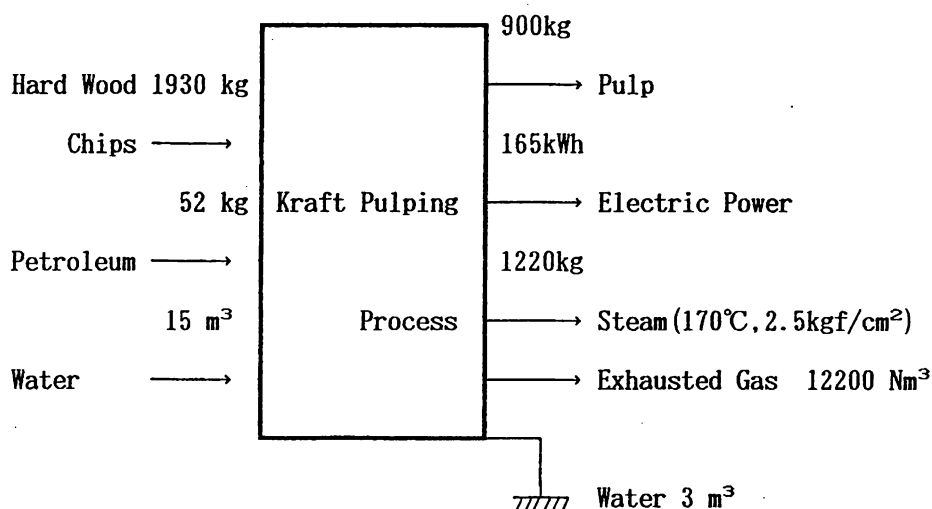


Fig.2.4 Total material balance of kraft pulping process.

Table 2.3 Comparison of exergy efficiency among KP
and petroleum processes.

Process	Product	η
Naphtha →	Ethylene	87 %
Methan →	Methanol	72 %
Ethylene, Cl ₂ →	Vinyl Chloride Monomer	60 %
Wood →	Pulp	47 %

2. 5 パルプ化プロセス高効率化の可能性

原料である木材チップ中の有機物を燃焼させることがKP法のエクセルギー効率を下げていることになるならば、燃焼させている有機物を分離して、物質として取りだして有効利用し、燃焼効率のよい燃料を外部より投入することによってプロセスのエクセルギー効率を向上させることが可能と思われる。

Fig. 2.5は燃焼させていた有機物を完全に分離できると想定した場合の木材成分組成から考えられる理想のパルプ化プロセスを示す。このプロセスに投入すべきエネルギー量と形態についての研究が必要とされる。このプロセスがKPにおけるボイラーとキルンの燃焼熱と同量の熱量で稼動可能であれば、エクセルギー効率は70%を越える。

このような観点から、パルプ化プロセス高効率化の方向として興味深いのは、オルガノソルブパルプ化^{28, 32, 33, 46)}法と呼ばれる新蒸解法である。プロセスの全容は、Fig. 2.5の物質収支で表されるが、リグニンの分離法として、有機溶媒による固・液抽出プロセスへ転換している。リグニン成分の化学的解裂に必要なエネルギーは、KPプロセスの場合と大きく変わらないであろうが、抽出溶媒の

回収法には相分離、蒸留等考えられる。この場合には温度レベル等を組み合わせることにより高効率化可能な、技術的には確立された流体系の分離操作であり、その必要エネルギー水準は数段低いものになると期待される。従って木材構成成分の単離法として、オルガノソルブパルプ化法はエネルギー的には理想に近づくことが可能と思われる。これらの問題を検討することが可能なプロセスの物質収支、熱収支を伴ったプロセスの構築が望まれる。

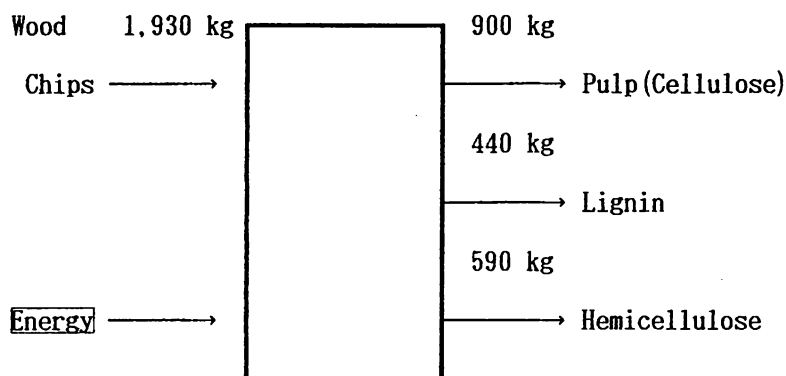


Fig.2.5 High-efficiency pulping process expected from exergy analysis

本章の結言

1. K Pプロセスのエネルギー消費の過程を明かにするため、わが国の典型的な K P工場に即したパルプ化工程・薬品回収工程に関する物質収支をたてた。得られた物質収支に基づいて熱収支を計算し、その整合性を確認した上でエクセルギー収支を計算した。
2. 各単位プロセスのエクセルギー損失を比較することにより、この解析範囲では回収ボイラーにおけるエクセルギー損失が全損失エクセルギーの80%を占めることがわかった。
原因は原料である木材中のパルプ成分以外の木材成分を高い含水率で燃焼させることにある。黒液を燃焼させて、同時に薬剤の回収を図る現状の回収ボイラーを使用せざるを得ない現行プロセスで出力エクセルギーを増大するには、熱回収の強化を図ることが対応策となる。
3. パルプ化プロセスを効率のよいプロセスへ転換する方向として、現状では燃焼しているリグニン、ヘミセルロースを分離して有効利用することが考えられる。その場合木材成分分離プロセス、薬品回収プロセス、パルプと薬剤との分離プロセスについて、その物質収支、エネルギー収支に関する検討が必要とされる。

第3章 ソルボリシスパルプ化法に おける蒸解条件の検討

(蒸解溶媒の選定と蒸解反応)

はじめに

セルロース以外の木材成分、とくにリグニンの利用の観点から、その化学構造から類推して、熱分解または水素化分解によりフェノール類を製造し、そのフェノール類を蒸解溶媒として用いることで、オルガノソルブパルプ化法は溶媒に関する一つの自己完結型プロセスと考えることができる。すなわちフェノール系溶媒を用いた蒸解プロセスでは、上質紙用原料として十分な品質を備えたパルプを生産する。溶媒の回収プロセスおよび副産物利用プロセスで得られるリグニンにより、蒸解溶媒を製造、補充する。そのため大量のリグニンの濃縮・分解・精製工程が必要となる。これは木材成分を高度に利用する化学工業プロセスであり、従来困難であったリグニンの利用を高めることになる。

パルプ製造工程では木材チップを蒸解・洗浄することによって上質紙用未晒パルプを製造する。洗浄排水はメチルイソブチルケトンなどの溶媒により抽出することで蒸解溶媒を回収し、水を再循環使用する。薬品回収工程では蒸解廃液を濃縮し、蒸解溶媒を回収すると共に溶解しているリグニンを分離する。リグニンは熱分解あるいは水素化分解して、分解物として得られる成分のうちフェノール・クレゾールを蒸解溶媒として利用し、その他のフェノール類や余剰リグニンは副産物として工業原料とする。更に蒸解廃液中の水相部分に存在すると見られるヘミセルロースやパルプの分解溶出成分である糖類を工業原料として利用可能なものにするというスキームを描くことができる。

溶媒をリサイクルするための回収工程、リグニン分解による溶媒の生成については第7章のソルボリシスパルプ化プロセスの工学的検討で述べる。本章では木

材成分を蒸解分離するための溶媒の検討および蒸解反応に関する研究結果について述べる。

3. 1 ソルボリシスパルプ化の概要と蒸解溶媒に関する考察

Fig. 3.1にこのプロセス全体のブロックフロー線図を示した。パルプ化工程(①)から排出されるフェノール系溶媒は木材中のリグニンなどを溶解した、水と溶媒との混合物である(Black Liquor)。これを熱交換後、相分離法(②)により有機相と水相に分離する。有機相はフラッシュ蒸発(③)により溶解した木材成分を濃縮すると共に、気相として溶媒と水蒸気を分離する。濃縮された木材成分相はリグニン分解工程(熱分解あるいは水添分解、④)へと送られて、分解物のうち蒸解溶媒として使用可能な成分であるフェノール系成分を蒸留(⑤)により分離して、残留物を副産物として取り出す(⑥)。相分離後の水相およびフラッシュによる気相はパルプの洗浄排液と共に抽出(⑦)により溶媒を分離して蒸解溶媒として再利用し、水相はパルプ洗浄液として再循環する。パルプは蒸解反応後熱水による向流洗浄を繰り返し溶媒を除去した後漂白工程(⑧)へと送られる。

分離されたリグニン成分の分解方法として熱分解法⁴⁷⁾と水添分解法が考えられる。Table 3.1に実験的に確認された両方法による分解成分比を示した。反応生成物としてはクレゾールとキシレノールの比率が高く、リグニン分解により蒸解溶媒を得ようとするなら熱分解が有利であることがわかる。

リグニンを分解して得られるフェノール系溶媒の脱リグニン特性について検討の結果、水と相互溶解性の高いフェノール類は脱リグニン速度が大きく、逆に芳香核に長い側鎖を持ち、水と相互溶解性の低いものは蒸解溶媒として適性が低い事が明かにされた。パルプ化プロセスにおける蒸解溶媒の回収再利用を考慮すれば、蒸解反応温度では相互溶解して良好な脱リグニン適性を持ち、温度を下げることによって相分離させる事のできる混合溶媒系が望ましい。更にパルプの熱水洗浄による溶媒の除去効率を考えると、水との相互溶解性は不可欠である。

Table 3.1 Phenolic components and compositions
produced by different degradation
methods of solvolysis lignin*.

Phenols	Pyrolysis**	Hydrogenolysis
	%	%
Phenol	2	3
Cresol	38	7
Xylenol	24	3
Others	ND***	7
Total	64	20

* Weight % on the basis of solvolysis lignin.

** Data of H.Sagara et al. (JGC)⁴⁷⁾

*** Not determined.

以上の点を考慮した上で、リグニン分解によって得られるフェノール類を実験的に蒸留により分離し、實際上、分離可能な溶媒組成を確認してソルボリシスバルブ化蒸解溶媒として用いる混合溶媒の組成をTable 3.2に示した。クレゾールを蒸解溶媒とするバルブ化については、榊原等³³⁾の報告があるが、ここで得られた混合溶媒とクレゾール単独溶媒との脱リグニン性の比較をFig. 3.2に示した。両者の脱リグニン度とバルブ収率との関係は一致している。

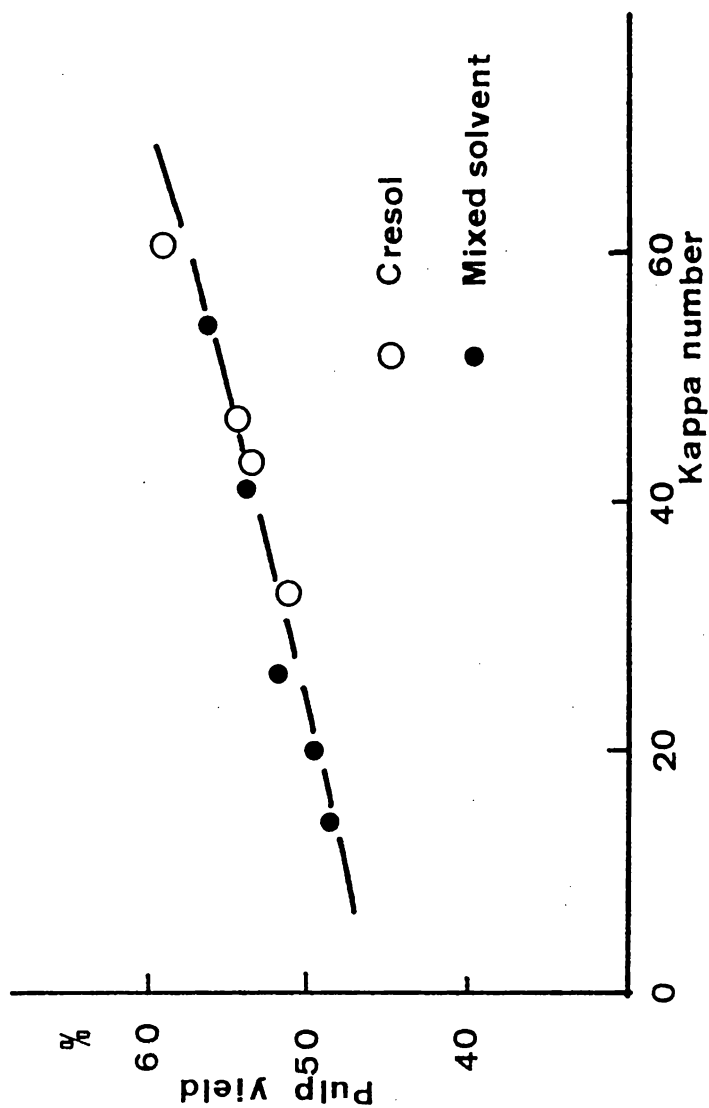


Fig.3.2 Relation of pulp yield to Kappa No. in solvolysis pulping process using mixed solvent or cresol.

Table 3.2 Composition of mixed solvent
used as a cooking liquor.

Phenolic Compounds	Ratio %
Phenol	23
Cresol	72
Xylenol	2
Ethylphenol	2
Propylphenol	1

3. 2 クレゾールを用いた蒸解条件の検討（ソルボリシス蒸解実験法）

ソルボリシス蒸解反応は、加水分解や酸性溶媒であるクレゾールなどのフェノール系溶媒とリグニンとの溶媒和によるリグニンの低分子化、低分子リグニンの木材組織から溶媒への移動、低分子リグニンの溶媒への溶解という経路をたどるものと考えられる。パルプ化原材料である木材には必ず50%前後の水分を含み、フェノール系溶媒との混合系は酸性を示す。従って酸性溶媒による加水分解はリグニンばかりでなく、セルロースの分解溶出をも促進することになる。本項ではソルボリシスパルプ化反応に影響する各種の変数について検討した。⁴⁸⁾

蒸解実験は反応器として内径15cm、深さ28cm、内容積5リットルの円筒型ステンレス製、PID制御電熱式オートクレーブを用いて行った。反応中は、モーターに連結したピストンを反応器に接続することにより、往復運動させることで攪拌効果を持たせた。反応器の外観をFig. 3.3に示した。反応温度は175～185℃で、設定温度到達後から所定の反応時間（50～420分）保持した。

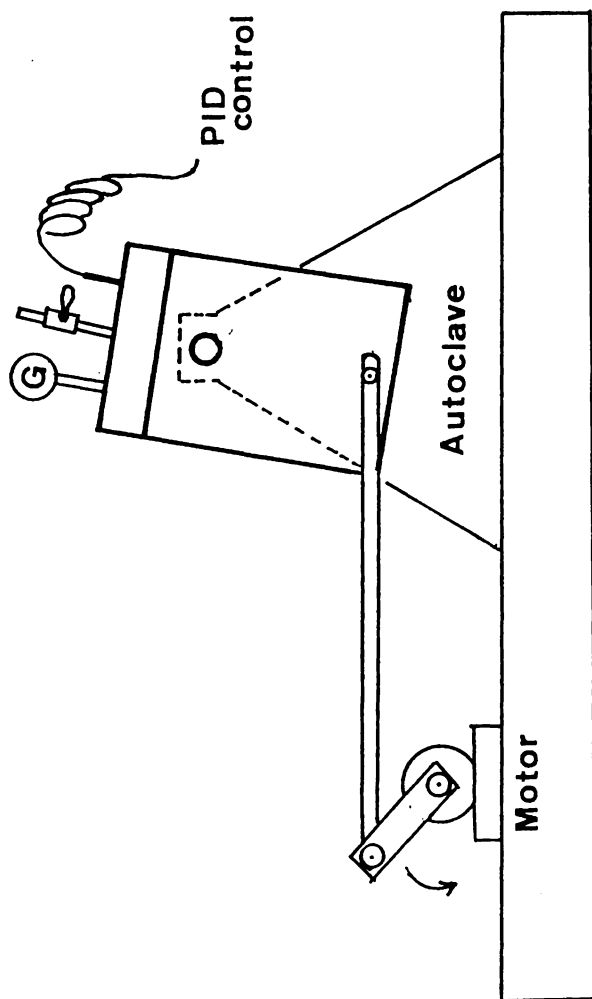


Fig.3.3 Experimental setup used for solvolysis cooking reaction.

原料である木材チップ約600グラムを100メッシュのステンレス製網カゴにつめてオートクレーブに封入する。蒸解溶媒としてクレゾールのo-, m-, p-等量混合物を用い、原料の絶乾重量 (kg) に対する溶媒体積 (リットル) を4~10リットル/kg (液固比) の範囲で変化させて、液比の影響を検討した。クレゾールと水との混合比については原料木材の水分も考慮に入れて、混合比を変化させて脱リグニン特性を調べた。更に木材樹種のちがいによる脱リグニン特性の差についても検討した。

得られたパルプはメタノールにより蒸解溶媒を抽出除去した後、解繊 (Defibration) したうえ、多量の水で洗浄した。収率、カップー 価、およびパルプ粘度を測定する一方、パルプ処理を行い手抄シートを作成してシート強度試験を行った。使用した樹種は特に記述事項がない限りブナ (広葉樹) である。(各測定および操作に関する標準法については巻末 Appendix II-1~II-9参照)

3. 3 結果及び考察

3.3.1 蒸解液組成 (液固比、蒸解液と水の混合比) の影響

蒸解反応は固体である木材からリグニンを主とするパルプの製造に不要な成分を分解・抽出する工程であるから、固-液が接触することが前提となる。この場合固液接触方式として液循環式とするか浸漬式とするかで使用液量は異なるが、溶媒回収を考慮すれば使用液量の少ない方がエネルギー的にも有利である。K P プロセスの場合、主流である連続蒸解釜では、蒸解液を外部加熱して液循環式を用いており、蒸解液 (L:リットル) と木材チップ (W:kg) との割合は (液固比: L/W) 4/1 (リットル/kg) である。浸漬式オートクレーブを使用する実験では、木材チップの充填率の差により異なるが、液固比 6/1~8/1 (リットル/kg) の範囲に限定される。

Fig. 3.4に液固比を変化させて蒸解した場合の得られた蒸解液のpHとパルプの粘度 (Appendix参照) を示した。液固比が低下するに従ってpHが低くなり、それに伴ってパルプ粘度も低下している。この原因は木質中に含まれるヘミセルロー

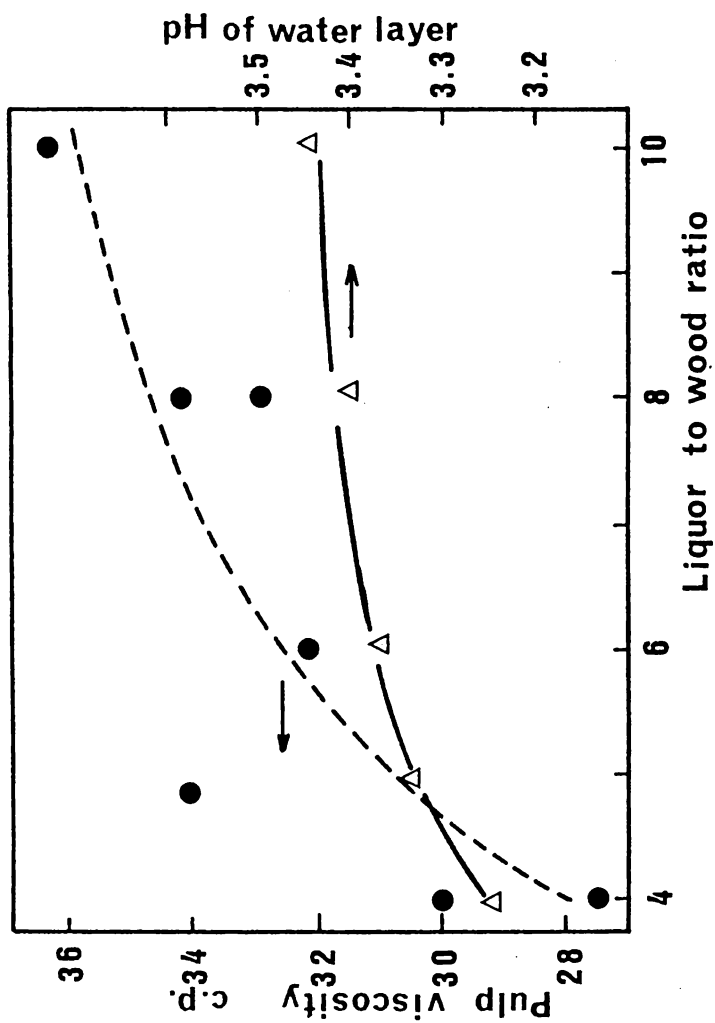


Fig.3.4 Changes of pulp viscosity and pH in water layer of waste liquor with liquor to wood ratio in pulping reaction.

ス（アセチルグルクロノキシラン）のアセチル基が遊離して酢酸となることにある。ブナ材の場合、4.5%（対チップ）の量の酢酸が得られた。一方パルプの粘度の低下については、蒸解薬液の酸性度に加えて、反応中に遊離した酢酸により酸性度が更に進み、これにより炭水化物の加水分解が促進された結果分子量の低下によるものと推定される。

Fig. 3.5にクレゾールと水との混合比を変化させた場合の脱リグニン度の蒸解時間による変化を比較した。蒸解液中の水の混合割合が高くなるにしたがって残留リグニン量は減少する。しかし時間当りの脱リグニン度の最も大きい、クレゾールと水との混合比（C/W）が5:5の条件でも、KPの場合と同一の脱リグニン度となるのに約2倍の時間を要する。ここで得られたパルプ中の炭水化物収率を示したのがFig. 3.6である。脱リグニン度を上げる目的で蒸解液中の水の混合比を高くした結果、炭水化物の分解が進み収率が低下していくことがわかる。KPの場合の炭水化物減少曲線（破線で示す）と対比するとC/Wが5:5では炭水化物の分解溶出が進み、蒸解条件として不適切であることがわかる。脱リグニン度を上げ、炭水化物の分解が過度に進まない条件として、蒸解液のクレゾールと水との混合比は、混合水30%以下の割合が好ましい。一方、原料木材は伐採直後50%程度の水分を持っており、チップ中の水分含有量によっては水の割合を20%以下にするのが困難な場合がある。以上の様な考察により蒸解液組成をクレゾール/水：8/2とすると共に、液固比は4/1～8/1（リットル/kg）であることを蒸解条件とした。

3.3.2 樹種による影響

現行のKPプロセスで使用される木材チップは針葉樹（N材）、広葉樹（L材）と区別されている。両樹種間の脱リグニン速度に差があり、混合蒸解によって得られたパルプは未反応N材に由来する残留リグニンの多い部分と過反応L材に由来する分解のすすんだ炭水化物を含むからである。

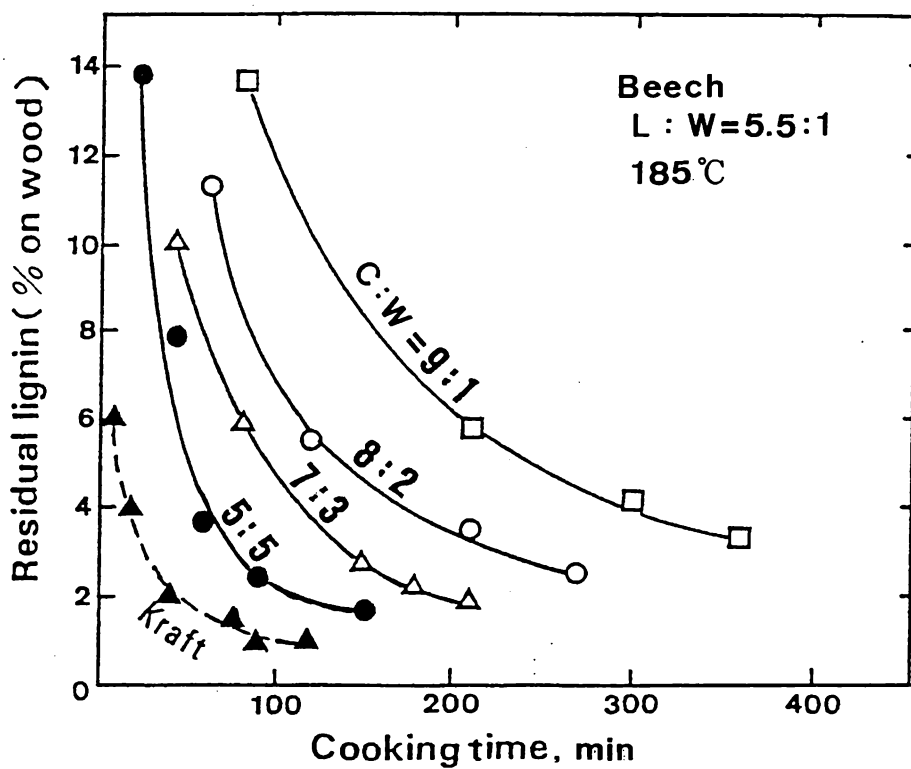


Fig.3.5 Changes of residual lignin with cooking time for various cresol to water ratios for beech.

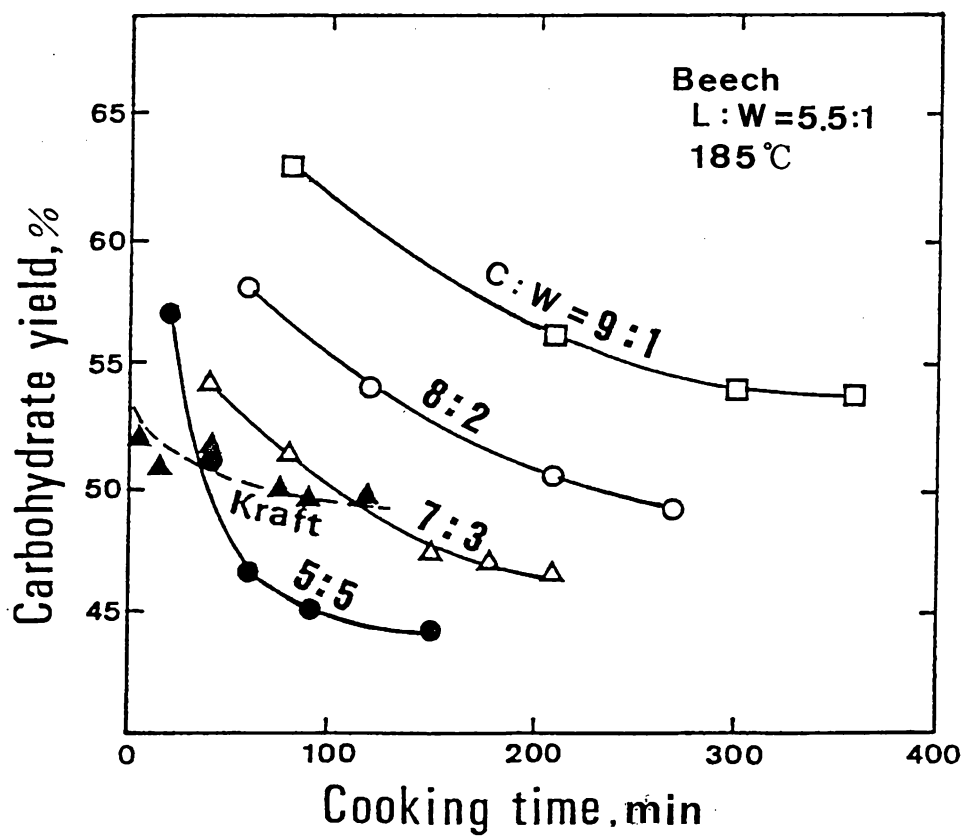


Fig.3.6 Time course of carbohydrate degradation with parameter of cresol to water ratio under the condition of liquor to wood ratio of 5.5/1 at 185°C for beech.

ソルボリシスパルプ化反応における樹種の影響を確認するために、国内で汎用性のある樹種のミルチップ（平均厚さ3—5mm）を用いて、その蒸解実験を行った。樹種としてN材であるトドマツ (Fir)、カラマツ (Larch)、マツ (Pine)、L材であるブナ (Beech)、ミズナラ (Oak)、カバ (Birch)、ドロノキ (Aspen) を選んだ。それぞれ実機で使用するミルチップを用い、反応条件はクレゾール／水比:8/2、液固比6.5/1 (1/kg)、185℃で100分から450分間保持した。

各々の樹種について、残留リグニンの時間変化を調べた結果をFig. 3.7に示した。樹種の違いにより蒸解速度に差があり、一定の脱リグニン度に到達するに要する時間が大きく異なる。大別してトドマツ (Fir)、カラマツ (Larch)、アカマツ (Pine) の針葉樹の反応時間が極端に長い。一方広葉樹では比較的短時間に脱リグニンが進む。蒸解反応が原料チップ中への薬液の浸透・拡散に支配されて進むのであれば、密度の低い針葉樹の方が相対的に大きな反応速度を示すであろうという予測に反する結果である。

樹種によるリグニン構造のちがいがソルボリシス（加溶媒分解）の差となることが考えられる。また木質の形態的差異によるリグニン分布も脱リグニン反応の進行に大きく影響するであろう。分解反応後のリグニンがその大きさによっては木質外へ移動することを妨げられていることも考えられる。先に述べたヘミセルロース中に含まれ、酢酸として遊離可能なアセチル基が広葉樹に較べて少ないことも原因の一つに挙げられよう。Table 3.3に各樹種について密度、リグニン含有率、セルロース含有率、アセチル基含有率を示した。⁴⁹⁻⁵²⁾

Fig. 3.8に原料チップに含まれるリグニン量と一定時間（210min）反応後のパルプ中に残留しているリグニン量を比較した。針葉樹の脱リグニン性が低いのはリグニン含有量が多いことに起因しているとみなせる。

結果的には針葉樹をソルボリシス法によりパルプ化する場合には蒸解速度が低く生産量が極端に低下することになる。しかも原料木材チップは現行では広葉樹と針葉樹とに分けられてはいるが、樹種毎に区別されてはいない。KP法による

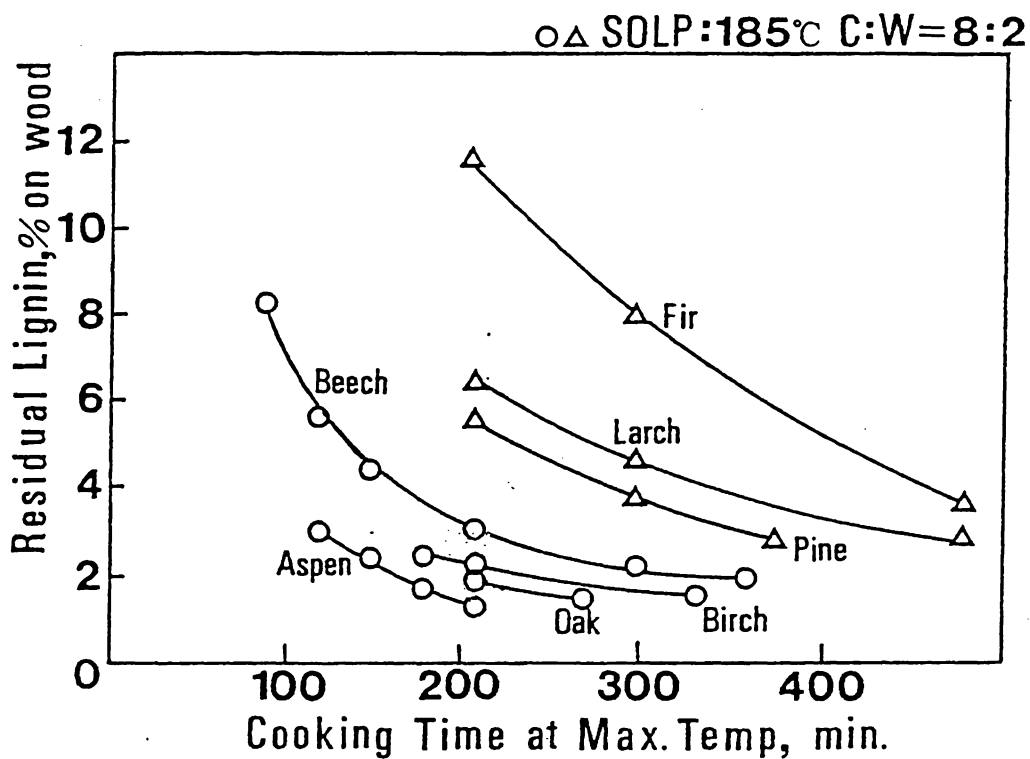


Fig.3.7 Changes of residual lignin with cooking time for various wood species under the condition of liquor to wood ratio of 5.5/1 and cresol to water ration of 8/2 at 185°C.

Table 3.3 Comparison of density and wood component

樹 種	比重 (-)	リグニン (%)	セルロース (%)	アセチル基 (%)
N材 Fir (トトマツ)	0.36	23-32	51-57	0.3
Larch (カラマツ)	0.52	21-30	47-54	0.7
Pine (マツ)	0.48	26-31	49-58	0.3
L材 Beech (ブナ)	0.64	18-24	51-58	6.0
Oak (ミズナラ)	0.67	20-22	50-62	3.3
Birch (カハ)	0.55	19-24	51-61	7.1
Aspen (トロノキ)	0.38	21-24	55-63	5.1

比重:平衡水分10%の体積と重量との比である気乾比重

パルプ生産でも広葉樹と針葉樹との混合蒸解は避けられているが、樹種による脱リグニン度の差については無視されているのが現状である。樹種間の脱リグニン速度の差がK Pよりも大きいソルボリシスパルプ化法を用いる場合には、可能な限り単一樹種を使用し、樹種により蒸解条件を変化させるべきであることを示唆している。

3.3.3 温度の影響

Fig. 3.9にブナ材について反応温度をパラメータとしてパルプ中の残留リグニンの経時変化を示した。温度を10℃上げると同一脱リグニン度に到達する時間は半減する。炭水化物収率と残留リグニン量のバランスを考慮すれば反応温度を低くして、時間をかけて反応を進めるべきである。しかしK P法による反応時間がブナ材で約90分(170℃)であることからすれば、185℃、200分を

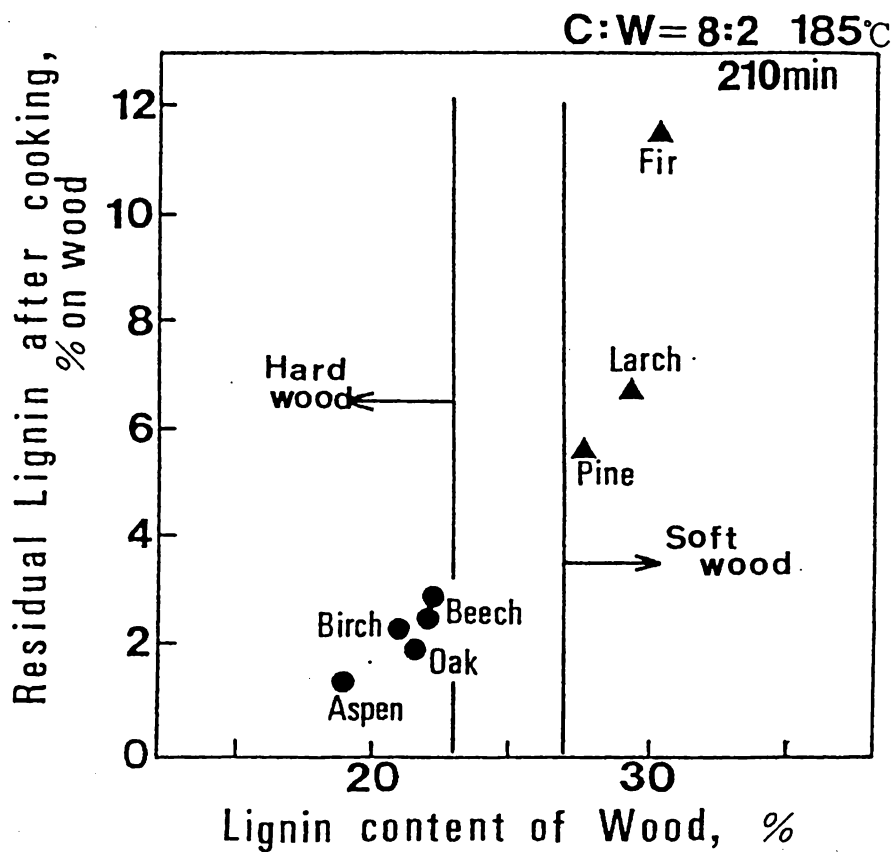


Fig.3.8 Degree of delignification after 210 min versus lignin content for various wood species under the condition of cresol to water ratio of 8/2 and liquor to wood ratio of 5.5/1 at 185 °C.

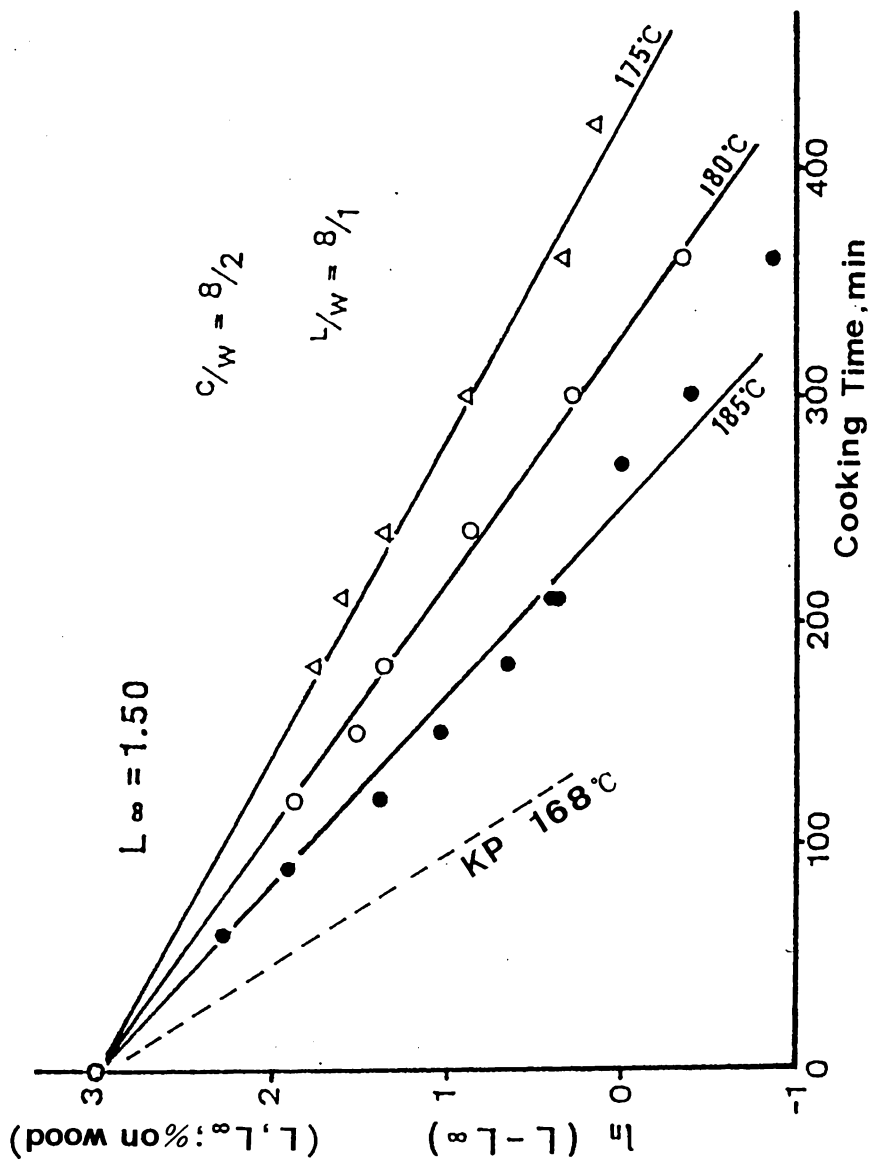


Fig. 3.9 Delignification rates of beech at various temperatures under the condition of cresol/water ratio of 8/2 and liquor/wood ratio of 8/1.

越えても同程度の脱リグニン度にしかないソルボリシス蒸解はパルプ生産の立場からは効率が悪い。しかし高温で反応させることによって、K P法の反応速度に近付けることは可能であろう。その際炭水化物の分解溶出も急激にすすみ収率の低下が予想される。

パルプ化反応をどの時点で停止するかに関しては得られるパルプの品質から決められることになる。ソルボリシスパルプの漂白性に関する研究結果⁵³⁾から、パルプ中の残留リグニンを4.0~4.5% (対チップ)、カップー価にして45ポイントで漂白工程にはいることが望ましいとされている。反応時間を短縮したいことを考慮して、本パルプ化法による製紙用パルプ製造条件として少なくとも185℃、3時間と設定することが望ましい。

3. 4 ソルボリシスパルプの品質

Table 3.4にソルボリシスパルプとクラフトパルプ (K P) との品質を比較した。広葉樹、針葉樹の代表的樹種としてブナ、アカマツを原料としたパルプに関して蒸解後未漂白の場合と通常の漂白工程を経た場合についてのデータである。密度 (Density)、裂断長 (Breaking length)、破裂強さ (Burst factor)、引裂強さ (Tear factor) (Appendix参照) 測定にあたってはJISに従って手抄シートを作製して用いた。

ソルボリシスパルプに特徴的なことはK Pにくらべて密度が高く、引裂強さが低いことである。定性的にはパルプ繊維がK Pに較べて柔軟でシートにした場合に緻密な紙となり、緻密になるにしたがって引き裂き応力が集中するためと考えられる。何故ソルボリシスパルプがK Pに較べて柔軟になるのかについては十分に解明されていないが、K Pに較べて蒸解温度が高く、長時間保持されることからセルロース鎖の弛緩に起因すると考えられる。巻末の Appedix Fig.A.2 にクラフトパルプとソルボリシスパルプの表面SEM写真を示した。クラフトパルプの表面は細胞膜で覆われているが、ソルボリシスパルプは微細繊維が露出している。

Table 3.4 Physical properties of solvolysis pulps compared with those of kraft pulps with bleached and unbleached. (CSF:400ml)

Bleaching Seq.	Pulp properties			Vis. (cP)	Paper properties			
	Yield (%)	Kappa No.	Brightness (%)		Density (g/cm ³)	Breaking leng. (km)	Burst factor	Tear factor
Beech								
Solvol. pulp								
Unbleached	55	45	45	34	0.65	5.93	3.53	64.5
0-C-E-D	49	-	91	28	0.73	6.40	4.50	74.0
0-D-E-D	-	-	83	33	0.73	6.47	4.68	74.1
Kraft pulp								
Unbleached	47	18	-	35	0.65	6.45	4.25	100
0-C-E-D	45	-	84	25	0.66	5.87	4.47	110
Pine								
Solvol. pulp								
Unbleached	55	45	-	33	0.75	9.88	6.54	59.8
0-C-E-D	49	-	84	26	0.77	9.49	7.19	65.3
Kraft pulp								
Unbleached	45	32	-	35	0.68	10.3	9.59	116
0-E-H-E-D	43	-	88	20	0.65	8.24	7.72	125

Bleaching sequence: O:Oxygen bleaching, C:Cl₂ bleaching
 E:Alkali extracting, D:ClO₂ bleaching
 H:NaClO bleaching

繊維間結合に関する知見を、この写真だけに求めることはできないがソルボリシスパルプのほうが柔軟であり、微細繊維による結合点が多く引き裂き応力が集中し易いシートを形成すると思われる。

しかし総合的にみてソルボリシスパルプは製紙用パルプとして、十分な品質レベルを持ち合わせていると判断できる。

本章の結言

ソルボリシスパルプ化法の特徴の一つである蒸解溶媒の自給が可能であることが判明した。すなわち蒸解により分離されたリグニンが熱分解または水素化分解によって、蒸解溶媒であるフェノール類として回収される。回収された溶媒はクレゾールを主体とした混合物であり、クレゾールを単独で蒸解溶媒とした反応結果と有意差は見られなかった。

水との混合比・蒸解時間・反応温度と脱リグニン度・収率との相関についての実験はクレゾール単独溶媒を用いた。蒸解溶媒であるクレゾールと水との混合比は、水の割合が大きくなるにしたがって炭水化物収率が低下すること及び原料である木材チップから持ち込まれる水分を考慮してクレゾール/水比を8/2とした。反応温度と反応時間については脱リグニン度、炭水化物の分解による収率低下とのかねあいで180℃で3hrsを標準の蒸解時間とした。この反応条件で各種の樹種について蒸解実験を行った結果、針葉樹(N)・広葉樹(L)間の脱リグニン性に差がある。L材中のヘミセルロースに含まれるアセチル基から生成する酢酸が加水分解反応を促進し、N、L材中のリグニン含有率の差に由来するとみられる。脱リグニン度と炭水化物収率との関係のみで反応条件を決めることができるなら、樹種毎に蒸解条件を決定することが望ましい。

得られたパルプの品質はKPに較べて、手抄紙の密度が高く引き裂き強度が25～30%低い。しかし製紙用原料パルプとして十分な品質レベルにある。

第4章 アミン添加ソルボリシスパルプ化プロセスの速度論的研究

はじめに

フェノール系溶媒を抽出溶剤とするソルボリシスパルプ化法は、分離されたりグニン分を分解する事でフェノール系の抽出溶媒を補給できることが明かになったことから、オルガノソルブパルプ化法の一つの理想的パルプ化法として基礎研究を行なってきた。しかしこのパルプ化反応では、木材中のリグニン分を抽出分離するフェノール系溶媒と水との混合物が酸性であることから、パルプの主要成分である炭水化物の分解溶出も同時に進行する。従ってリグニンの抽出分離である脱リグニン反応と炭水化物の分解溶出反応の競合における、反応の速度比がこのプロセスの成否を決定する。⁵⁵⁾

さらに木材成分の有効利用を考える場合、脱リグニン反応により可能な限り高収率で炭水化物を分離できれば、それを分別することによってパルプとしての利用のみに限らず、変質の少ないヘミセルロースの活用が可能であり、成分利用の細分化を図ることができると思われる。この場合も脱リグニン反応を炭水化物分解反応よりも選択的に進める方策が必要とされる。

本章では、まずフェノール系溶媒と水との混合物を脱リグニン反応薬剤としたソルボリシスパルプ化に関する、3章に示した反応条件の検討結果に基づいて、脱リグニン反応と炭水化物の分解溶出反応を比較検討した。その結果、パルプ成分である炭水化物の収率を向上させるには、反応条件をさらに探索する必要がある。そこで、パルプ化反応の薬剤の化学的機構とのかかわりを推論した上で、脱リグニンと炭水化物分解の競合反応に速度差を持たせるための反応の条件を実験的に検討し、助剤を添加することで速度論的検討を加えた。助剤としてアミン類を選択し、反応系の酸性度を抑制することによる効果を蒸解実験により確認した。

4. 1 クレゾールによる脱リグニン反応 に関する反応条件

第3章に示した通り、クレゾールをリグニン抽出溶媒とした反応については、各種の樹種に対してクレゾールと水との混合比、木材チップと抽剤との比（液固比）、反応温度及び反応時間の関数として得られるパルプの品質、収率を従属量として、その条件設定に関する研究を行った。数多くの樹種について蒸解実験で得られたパルプの品質試験を行い、広葉樹であるブナに関しては以下の標準条件を決定した。

抽出溶媒 : クレゾール/水 混合比 8/2

液固比 : 抽出溶媒/チップ 比 5.5/1 (l/kg)

反応温度 : 185 °C

反応時間 : 180 min.

蒸解反応には容積 5リットルのオートクレーブを用い、設定した反応温度に達してから所定の反応時間保持する浸漬式として、種々の溶媒混合比と液固比においてパルプ収率と蒸解反応の程度を表す脱リグニン度との関係を測定した。Fig. 4.1はブナ材チップについて185°Cの他に180、175°Cにおける残留リグニン及び残留炭水化物の経時変化、すなわち脱リグニン速度と炭水化物の分解溶出速度を示す。炭水化物の分解溶出を抑え、脱リグニン反応を進行させるには低温側で長時間反応させることが望ましいことを表わしている。しかしながら第3章(3.3.3)で示したように、パルプの生産効率を考慮して、185°C・180分の反応時間という設定からあまり外れないことが好ましい。

ソルボリシスパルプ化反応の場合、抽剤であるクレゾールは水との混合により弱酸性を示し、更に広葉樹の場合木材成分中のアセチルキシランの加水分解により、酢酸が生成して炭水化物の分解を促進する要因になっていることに注意する必要がある。なおFig. 4.2に広葉樹に含まれる o-acetyl-4-o-methylglucuronoxylanの化学構造を示した。

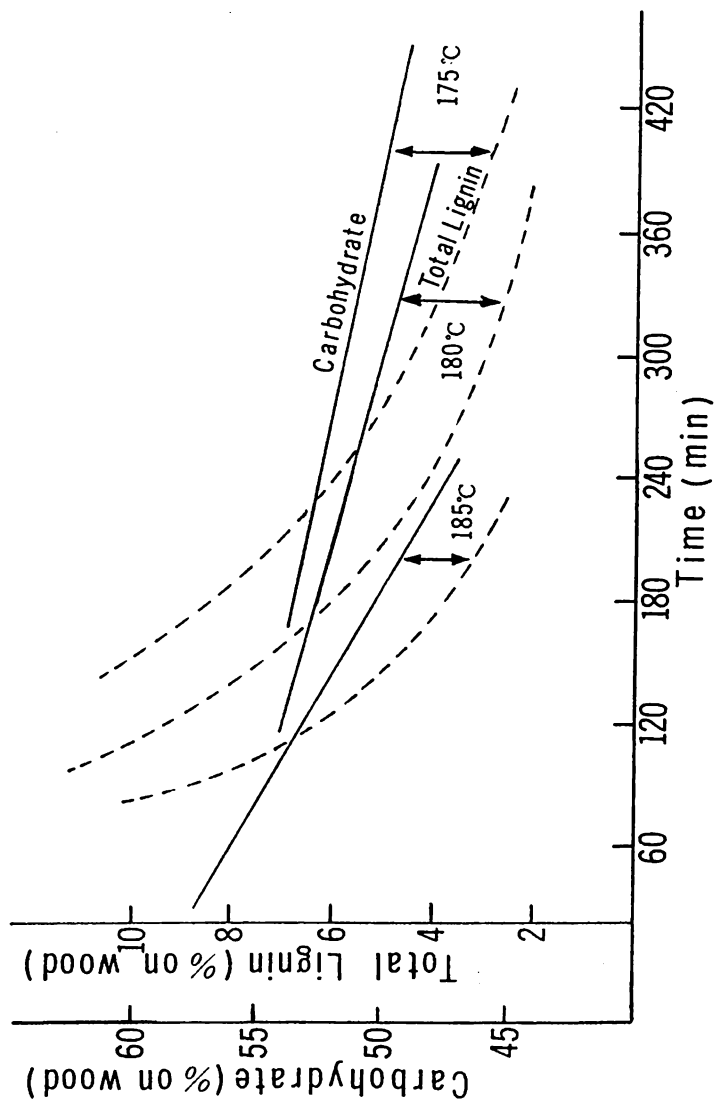


Fig.4.1 Time courses of carbohydrate degradation and delignification
at various cooking temperature.

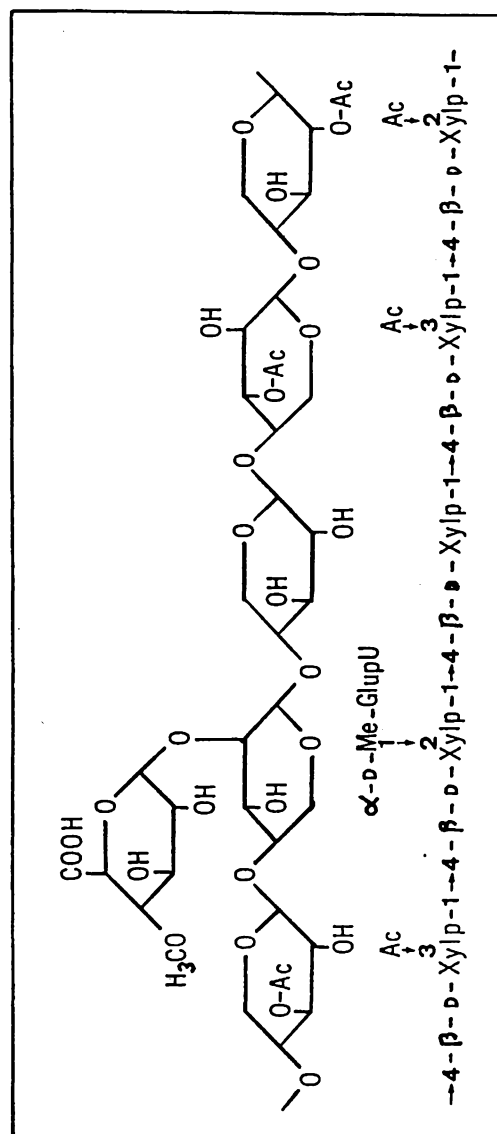


Fig. 4.2 Partial chemical structure of o-acetyl-4-o-methylglucuronoxylan derived from hardwood.

4. 2 実 験

Fig. 4. 3に本研究に用いた反応装置を示した。抽出溶媒は予熱器で所定の温度に達してからポンプにより反応層中を循環させる。反応器は内径15cm、内容積6リットルの円筒型ステンレス製オートクレーブであり、反応層はブナ材チップ600gを100メッシュのステンレス製網カゴにつめて保持したものである。抽出溶媒にはクレゾール (o-, m-, p-等量混合物) と水8/2の混合溶媒を用い、液固比は6.5/1 (リットル/kg) とした。蒸解反応実験の結果得られたパルプ化の反応進行度は、パルプ中に残留するリグニン量を定量することにより決定した。

パルプ中の残留リグニン量は通常硫酸酸性下での過マンガン酸カリ消費量を測定することによりカップー価として表示される。JISで定められた標準法 (巻末のAppendix参照) に従いカップー価を測定し、式 (4. 1)、(4. 2) から残留リグニン量と炭水化物残留量を求めた。

$$\text{T.L. (\% on wood)} = 0.118 * (\text{Kappa No.}) - 0.965^{56)} \quad (4.1)$$

$$\text{CH. (\% on wood)} = \text{T.Y.} - \text{T.L.} \quad (4.2)$$

T.L. : 残留リグニン率 [% on wood]

T.Y. : 全収率 [% on wood]

CH. : 炭水化物収率 [% on wood]

Table 4. 1に反応助剤として使用したアミン類を示した。各アミンは各々抽出溶媒に溶解させて蒸解反応液とした。

4. 3 実験結果及び考察

クレゾール／水混合系を抽剤とするソルボリシスパルプ化反応において、脱リグニン速度を炭水化物の分解速度に対して相対的に上げるため、反応中に生ずる

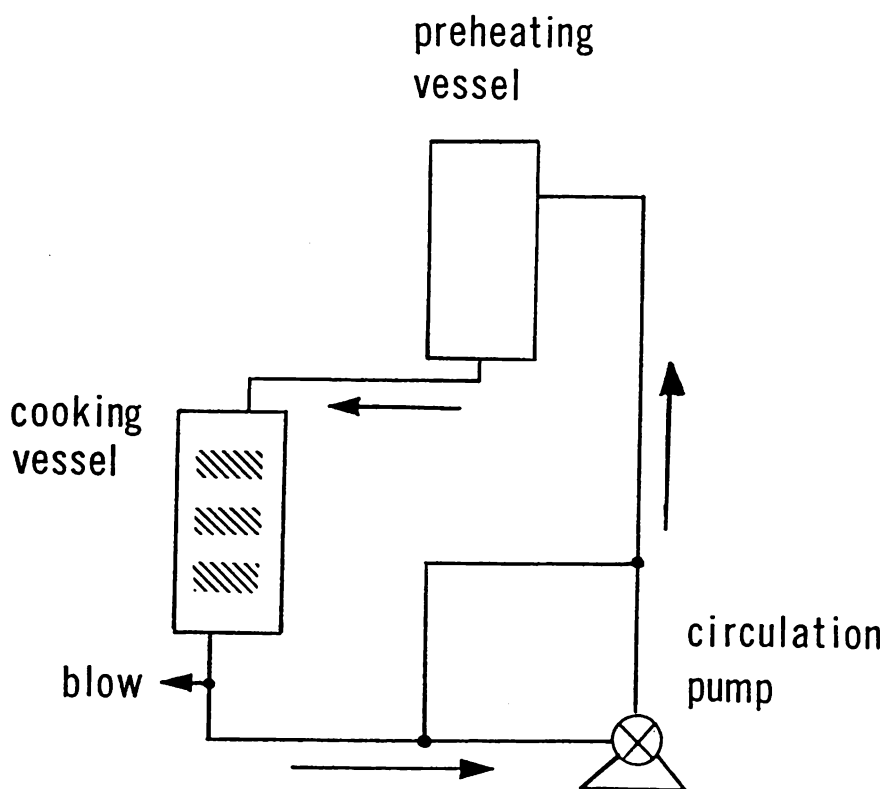


Fig.4.3 Schematic diagram of experimental setup for cooking with liquor circulation.









酸性物質をトラップする事により反応場の雰囲気を変化させる方法を検討した。すなわち木材成分であるアセチルキシランの加水分解により生成する酢酸が両反応に関与しないように、有機アルカリであるアミンを添加した場合には炭水化物の分解溶出がどのように進むのかを検討した。

Fig. 4.4は各々のアミンを絶乾チップに対して5%添加して185℃、180分蒸解後の脱リグニン度を示すカップー価と全収率（パルプ収率+残留リグニン）との関係を示している。図中の番号はTable 4.1に示したアミン種に対応し、0は無添加の場合の反応結果である。明かに無添加の場合よりもリグニンの加水分解を遅らせる効果のあるアミン種が存在する。アミンの構造から見て第一、二アミンが蒸解反応中に生ずる酢酸が加水分解反応に関与することを阻害していると考えられる。一方第三アミンのなかにはイミダゾール（⑤）、トリエチレンジアミン（⑦）のように見かけ上、炭水化物の加水分解反応を促進させる効果を示すものもみられる。

Table 4.2にアミンの添加率を変えて、かかる効果を更に確認した結果を示す。アニリン、モルホリンの第一、二アミンは添加率の増加と共にカップー価が増加し、脱リグニン度が低下する傾向を示しており、反応阻害剤として作用している。イミダゾールに関してはこの反応条件ではその効果が明確ではない。Table 4.3に第三アミンであるイミダゾール、ピリジンについて添加率を変えて蒸解反応の時間変化を実験的に調べた結果を示す。カップー価の比較により反応の初期段階で脱リグニン反応を促進する効果のあることがわかる。

実験事実からそのメカニズムを推定するとつぎのようになる。アセチル基への求核反応はアミンの方が水よりも速く起こり、遊離された酢酸は両反応を促進する。ここで第一、二アミンは第三アミンよりも酢酸との塩としての安定性が高く、酢酸がトラップされた状態になり、見かけ上酢酸が減少した分だけ反応速度が低下すると考えられる。

Table 4.1 Amines used as additive.

Amine		pKb	bp (°C)
① Pyrazine		13.4	115~118 (mp54°C)
② Pyrazole		11.5	186~188 (mp70°C)
③ Aniline	$C_6H_5NH_2$	9.4	184
④ Pyridine		8.6	115~116
⑤ Imidazole		7.0	256 (mp91°C)
⑥ Morpholine		5.5	129
⑦ Triethylenediamine		5.3	174 (mp158°C)
⑧ Benzylamine	$C_6H_5CH_2NH_2$	4.7	185
⑨ Piperazine		4.2	146 (mp106°C)
⑩ Piperidine		2.8	106

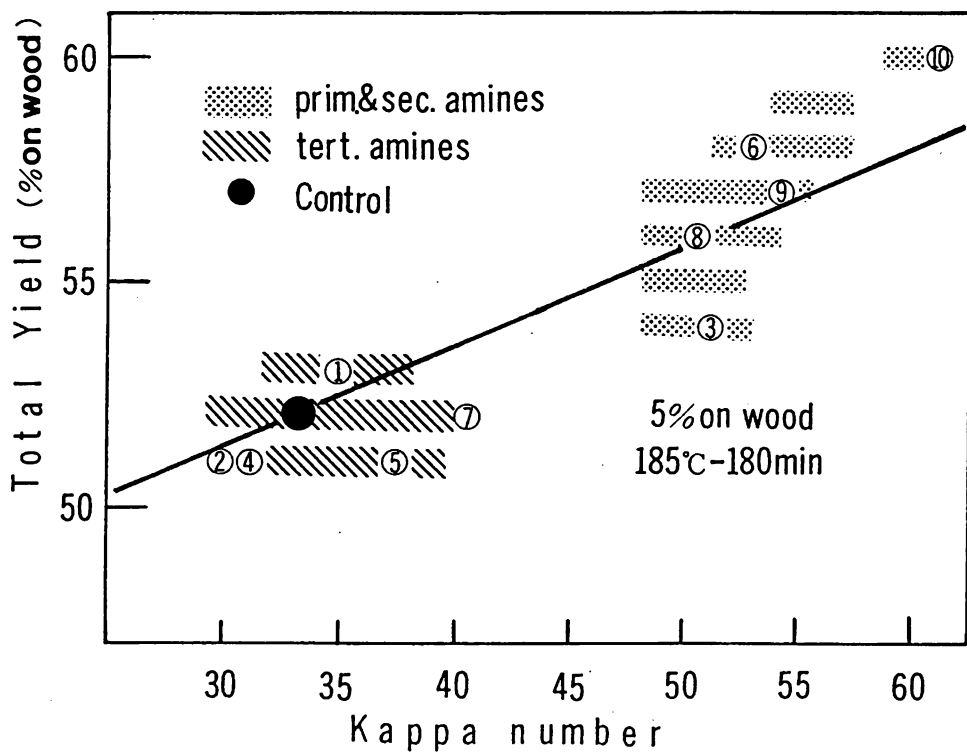


Fig.4.4 Relationship between total yield and Kappa No.

Table 4.2 Effect of additive concentration on pulp
yield and residual lignin.

Additive (%on wood)	Total Yield (%on wood)	Rejects* (%on wood)	Kappa No.
Control	51.8	trace	33.7
Aniline			
1.5 %	53.4	trace	41.3
3.0	54.4	2.3	51.1
5.0	54.7	6.1	52.9
50.0	59.9	large amount	79.0
Imidazole			
1.5 %	52.3	none	34.9
3.0	52.3	none	35.6
5.0	51.6	none	36.9
10.0	50.6	none	34.1
Morpholine			
0.5 %	53.7	trace	43.7
1.5	55.3	2.0	51.7
3.0	57.1	11.2	57.4
5.0	58.0	16.4	53.2

All reactions were conducted under following conditions.
wood:beech, cresol to wood ratio:8/2, liquor to wood ratio
:6.5/1, Temp.:185°C, cooking time:180 min.

Total Yield: CH. + T.L.

* Rejects mean undelignified portion of wood chip.

Table 4.3 Effect of tertiary amine concentration
on pulp yield and residual lignin.

Additive (%on wood)	Temp. °C	Time min.	Total Yield (%on wood)	Kappa No.
Control	185	90	59.7	66.1
	185	120	57.1	56.7
	185	180	51.8	33.7
Imidazole 5 %	185	90	56.6	58.5
	185	120	55.5	53.4
	185	180	51.6	36.9
Imidazole 10 %	185	90	56.6	58.0
	185	120	54.3	46.7
	185	180	50.6	34.1
Imidazole 20 %	185	90	55.5	52.1
Pyridine 5 %	185	90	59.1	65.8
	185	120	55.1	50.3
	185	180	51.2	30.1

クレゾールを抽出溶媒とするソルボリシスバルブ化反応において、第三アミンは反応初期段階で促進剤として作用し、第一、二アミンは反応阻害剤として作用することが確認された。これらの効果を定量的に把握するために速度論的解析を行い、反応の選択性向上の手がかりを検討した。

反応促進剤としてイミダゾールを10wt%（対チップ）、反応阻害剤としてモルホリンを2.5wt%（対チップ）添加して、3つの反応温度について、残留リグニン及び残留炭水化物の経時変化、すなわち脱リグニン反応速度及び炭水化物分解溶出速度を実験的に求めた結果をFigs.4.5、4.6に示す。Figs.4.1、4.5、4.6に示す残留リグニン及び炭水化物の経時変化から、微分法によってそれぞれ脱リグニン反応及び炭水化物溶出反応の速度を求め、式(4.3)で表した速度式から反応次数(n)、活性化エネルギー(E)、頻度因子(A)を計算した。具体的には各点における速度数値から式(4.3)にもとづき対数をとって三元連立方程式として重相関係数が最も高くなるようにn,E,Aを決定した。

$$-dX/dt=A \cdot X^n \exp(-E/RT) \quad (4.3)$$

ここで

X:T.L.（脱リグニン反応の場合）

X:CH.-40（イミダゾール添加の炭水化物分解溶出反応の場合）

X:CH.-45（モルホリン添加の炭水化物分解溶出反応の場合）

A,A' :頻度定数 [min.⁻¹]

E,E' :活性化エネルギー [kJ/mol]

R :気体定数 [J/mol・K]

T :温度 [K]

n :反応次数 [-]

t :反応時間 [min]

炭水化物分解溶出反応の場合はイミダゾール、モルホリン添加の場合各々40、45%対チップが未反応となる。結果をTable 4.4にまとめた。

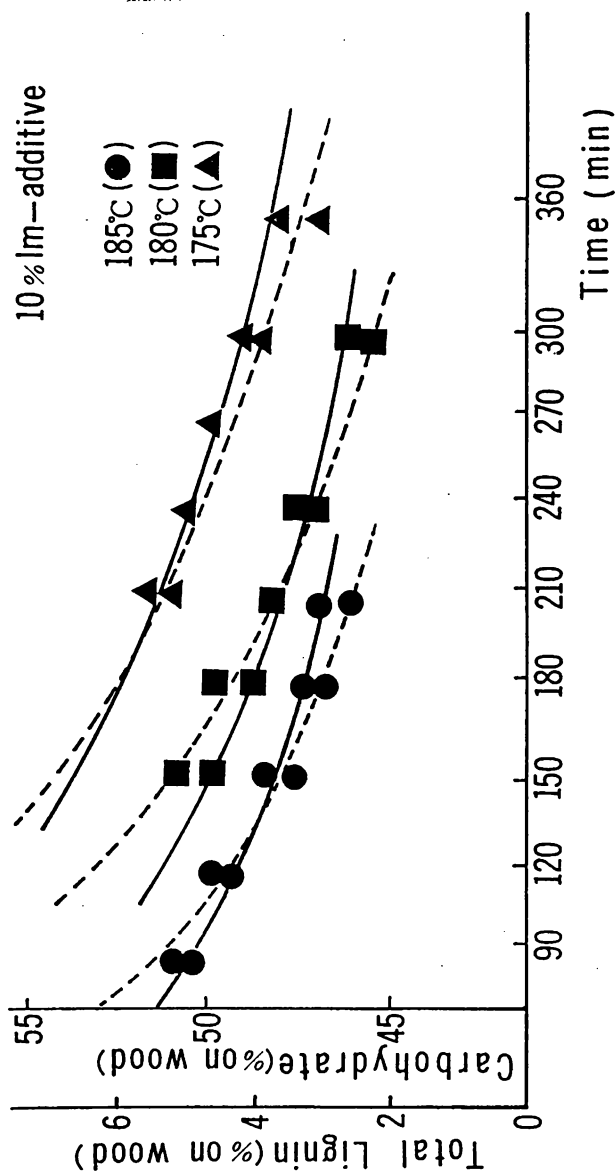


Fig. 4.5 Time courses of delignification (—) and carbohydrate degradation (---) in the cooking with imidazole added 10% on wood.

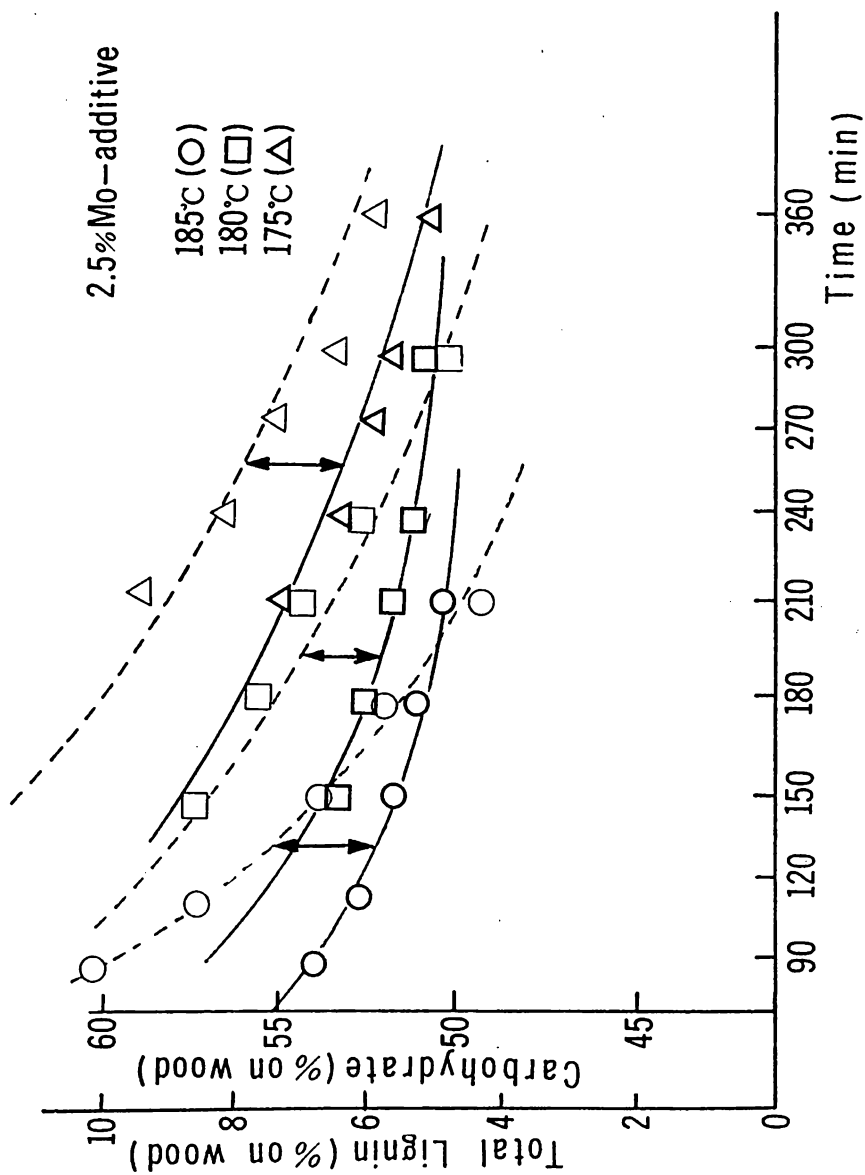


Fig.4.6 Time courses of delignification (—) and carbohydrate degradation (---) in the cooking with morpholine added 2.5% on wood.

Table 4.4 Values of reaction parameters E, A and n
calculated by differential method.

	Activation Energy	Frequency factor	Reaction order
Control			
Delig.	E = 111 kJ/mol	A = 2.41×10^{10}	n = 1.21
CH.-deg.	E' = 128	A' = 6.68×10^{11}	n' = 1.66
10% Imidazole			
Delig.	E = 118 kJ/mol	A = 7.12×10^{10}	n = 1.69
CH.-deg.	E' = 114	A' = 9.27×10^9	n' = 1.71
2.5% Morpholine			
Delig.	E = 144 kJ/mol	A = 7.90×10^{13}	n = 1.42
CH.-deg.	E' = 133	A' = 5.22×10^{11}	n' = 2.27

Delig. and CH.-deg. stand for Delignification and Carbohydrate degradation, respectively.

反応量の単位が〈%対チップ〉であることから、得られた活性化エネルギーの値は反応速度論的には厳密性を欠くものであるが、相対的には反応速度を推定比較する根拠になる。これらの速度論的な数値から、無添加の反応を示すコントロールと2.5%モルホリンを添加した場合とを比較すると、脱リグニン反応・炭水化物の分解溶出反応ともにモルホリン添加の方が活性化エネルギーが高く、同じ条件では反応が抑制されることを示している。

同様な観点から10%イミダゾールの反応促進効果は炭水化物の分解溶出反応の方が促進されていると判断される。イミダゾール添加後、長時間の反応は得られるパルプの品質面から不利になる。 Fig. 4.7はイミダゾール、モルホリン添加蒸解の脱リグニン度に対する炭水化物収率の減少の様子をみた図である。この図から蒸解反応の初期段ではイミダゾールによる加水分解反応の促進効果を利用し、反応後期段ではモルホリンの反応阻害効果を利用してトータルの反応時間は無添加脱リグニン反応を表すコントロールの180分程度におさめる2段蒸解（図中の矢印）という反応経路を、反応条件として想定できる。両加水分解反応の速度の差を大きくする条件を選ぶことで、炭水化物の分解を抑制することを検討した。

すなわち反応初期段の条件としてイミダゾールを10wt%（対チップ）添加して185℃、75分反応後、反応温度を175℃まで下げる。ここで反応系内にモルホリンを2.5wt%（対チップ）添加して反応を続ける。Fig. 4.8にモルホリン添加後の反応経過を示した。①～⑤のプロットはモルホリン添加後の45、90、120、150、180分経過を示す。③は120分経過時点であるが、脱リグニン反応の進行度に対して、収率がコントロール蒸解よりも上回る条件である。

Table 4.5にこの条件で得られたパルプ品質をコントロール条件によるパルプおよびK P法によるパルプと比較して示した。粘度のデータからみて炭水化物の分解が抑制された結果を示しており、予測通り反応の選択性が向上していると結論することができる。

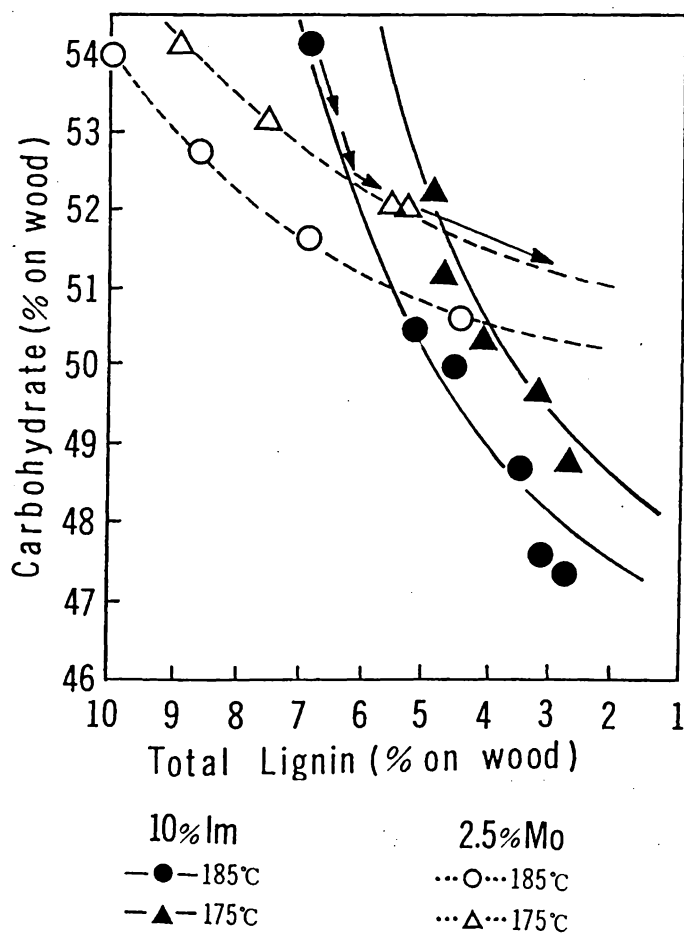


Fig.4.7 Relationships between contents of carbohydrate and lignin in the course of cooking with added 10% imidazole and 2.5% morpholine.

Arrows represents a recommended course of cooking.

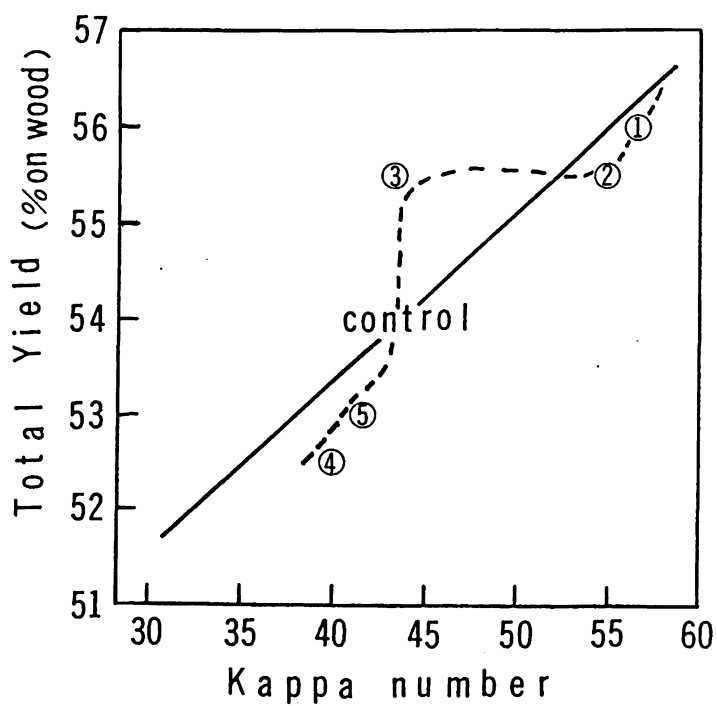


Fig.4.8 Relationship between Total Yield and Kappa No.
in a two step cooking.

Cooking time after addition of morpholine;

①:45, ②:90, ③:120, ④:150, ⑤:180 min.

Table 4.5 Physical properties of pulp and its sheet produced
by a two-step cooking with added amine.

	Pulp properties		Paper properties			
	Kappa	Vis.	Density	Burst	Breaking	Tear
	No.	(cP)	(g/cm ³)	factor	length (km)	factor
Cresol pulp	42.8	28.7	0.65	3.1	5.6	61
Two-step cooked pulp	43.7	49.6	0.67	4.1	5.5	77
Kraft pulp	47.6	>50	0.61	5.3	7.1	124

しかし更に反応時間を延長すると炭水化物の分解溶出が進み、脱リグニン反応のアミン添加による2段蒸解の効果を認めることができなくなる。木材組織内のリグニン分布や溶媒自身の酸性度をトラップできないことなどいくつかの要因を挙げることができよう。

本章の結言

- 1) フェノール系溶媒であるクレゾール (o-, m-, p-等量混合物) を抽出溶媒とした
ソルボリシスパルプ化反応は脱リグニンと炭水化物分解溶出の競合反応であり、
炭水化物収率を向上させる条件を探索する必要がある。
- 2) 有機塩基である第一、二アミンは脱リグニン反応および炭水化物の加水分解反
応を抑制する効果が、第三アミンは反応初期段階で促進する効果があることを
確認できた。
アミンの種類によって、蒸解反応中に生成する酢酸と不可逆的な塩をつくる場
合に、酢酸による加水分解が低減すると考えられる。
- 3) アミン添加によるリグニン、炭水化物の減少の時間変化に関する検討から、炭
水化物の減少を抑える具体的な蒸解条件として、2段蒸解を予測して、実験的
に確認した。
- 4) 本研究で実証された考え方から推して、生成酢酸を中和し、さらに抽出溶媒で
あるクレゾールの酸性度をある程度中和することができれば、パルプ収率は更
に向上する可能性がある。

第5章 アンモニア及び無機アルカリ 添加ソルボリシスパルプ化の 検討

はじめに

オルガノソルブパルプ化法の一つとして、クレゾールを抽出溶剤とするソルボリシスパルプ化法について、アミンを反応助剤とすることにより、炭水化物の分解溶出反応を遅らせる条件があることを前章に述べた。

アミン添加ソルボリシスパルプ化法では、第三アミンが木材中のアセチルキシランから反応促進効果のある酢酸を速やかに遊離させ、初期の反応速度を高めることが確認された。しかし遊離された酢酸は、炭水化物の加水分解をも促進する。そこでパルプ化反応の後期段階では酢酸と反応して安定な塩をつくる第一、二アミンを添加して、遊離した酢酸を中和することにより、炭水化物の分解速度を低下させ、脱リグニン反応の選択性を上げる方策を検討した。せまい範囲ではあるが脱リグニン反応が炭水化物の分解溶出反応に較べて、見かけ上選択的に進行することを示唆することができた。

しかしながら抽出溶媒であるクレゾール/水混合系はそのものが酸性であり、脱リグニン度をさらに上げるべく反応時間を延長すると溶媒による加水分解が進み、アミン2段添加の効果は消滅する。

本章ではソルボリシスパルプ化反応においてクレゾール/水混合系溶媒に大量のアミン以外の強アルカリを添加することにより⁵⁷⁾、系の酸性度を更に抑制した場合には脱リグニン反応はどのように進むかを検討した。

5. 1 実 験

反応実験は前章と同様の装置を使い回分式として行なった。反応温度までの到達時間を50分と一定にして、所定の反応時間経過後パルプ収率と脱リグニン度の測定

を行った。標準的には以下のような条件で実験を行なった。

抽出溶媒はクレゾール(o-, m-, p-等量混合物)と水との混合物(混合比 8 / 2)であり、液固比(抽出溶媒/チップ比)を 6 リットル/kgとした。反応槽は5リットルの振とう式オートクレーブ(バッチ式)を用い、設定温度到達後所定の反応時間を保持した。反応の進行確認のためT.Y.とT.L.の測定を行った。まず所定の反応時間経過後のバルブを、メタノールを用いて蒸解溶媒であるクレゾールを洗浄分離後、カップー価を測定し、脱リグニン度として表示した。(巻末Appendix参照)添加アルカリとしてはアンモニアとNaOHを使用し、各々添加率の水準を広い範囲で変えて反応の進行度を確認した。樹種はブナ(広葉樹)をチップ化して用いた。残留リグニン量と炭水化物残留率は前章と同様次式から求めた。

$$T.L. (\% \text{ on wood}) = 0.118 * (\text{Kappa No.}) - 0.965^{56)} \quad (5.1)$$

$$CH. (\% \text{ on wood}) = T.Y. - T.L. \quad (5.2)$$

ここで

CH. : 炭水化物収率 [% on wood]

T.L. : 残留リグニン率 [% on wood]

T.Y. : 全収率 [% on wood]

5. 2 実験結果と考察

Fig. 5.1はアルカリ無添加の反応(□印185℃3hrs)に対してNaOH添加(一点鎖線)とNH₃添加(点線)の場合について185℃で3hrs反応させた後の脱リグニン度と収率の関係を表わしている。各測定点の数字はアルカリの添加率(% on wood)を示す。NaOH, NH₃とも少量の添加では無添加の場合に較べて脱リグニン反応を阻害し、添加量が増えるにしたがって、収率を大幅に向上させる現象がみられる。NH₃の場合には添加率の増加にしたがって、収率が急激に向上していくが、脱リグニン度は大きく変化しない。一方NaOHの場合には36.9%の添加率の結果に至る一点鎖

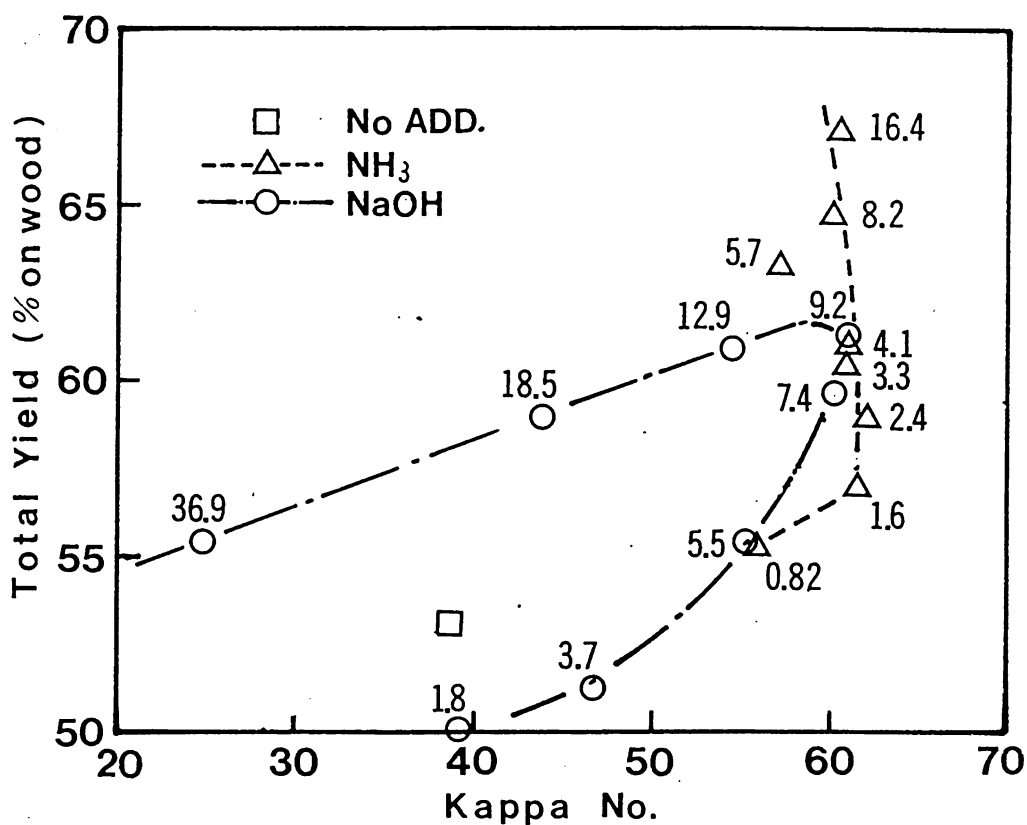


Fig.5.1 Relationships between Kappa No. and total yield with and without added alkali.

Numerical value beside each key indicates the concentration of added alkali by % on wood.

線が示すように、無添加の場合に較べて、炭水化物の収率が大幅に向上する条件が存在する。

ソルポリシスバルブ化反応によって得られるバルブは後に続く漂白工程における薬品消費量や抄紙した場合の品質面から、最適な脱リグニン度はカップー価が40-45であることが解っている。⁵³⁾ そこでカップー価40付近の経時変化を比較した結果をFig. 5.2に示した。実線で示される無添加の場合と同程度の脱リグニン度のバルブを得るには、 NH_3 を16.4%添加した場合には200℃約2hrs（無添加の場合には200℃で1hr反応後カップー価45のバルブが得られる）、 NaOH の場合では添加率により変化するが9.2%添加で185℃7hrs、18.5%添加で3hrs程度を要する。Fig. 5.3にバルブ中の残留リグニン量に対する炭水化物量を示した。いずれのアルカリ添加反応の場合も炭水化物の減少に較べてリグニンの減少率ははるかに大きく、炭水化物の分解溶出反応に対する脱リグニン反応の相対速度が大きい。

前章で考察した通り、クレゾールを抽出溶媒としたバルブ化反応では酢酸の生成による加水分解が非選択的に起こると考えられる。本研究によって明かにされた NH_3 、 NaOH を添加することによる、炭水化物の加水分解に対する脱リグニン反応の相対速度が大きくなる機構は、酢酸の中和による反応速度調節だけでは十分に説明されない。しかし強アルカリによるリグニン分解の促進とクレゾールの酸性度抑制による、炭水化物の加水分解の速度低下が反応の選択性向上に大きな要因になると考えられる。さらに分解リグニンは木材組織内でクレゾールに溶解抽出され、水相中ではK P法の場合と異なり未抽出のリグニンの分解反応が進むと考えられる。本方法は現在主流のK P法を含めた化学バルブ製造法においては、驚異的に高いバルブ収率を得ることのできる反応条件であり、その反応機構が定量的に明かにされればその応用性は高い。

更に反応後のバルブを通常の塩素系薬品により実用的な白色度になるように脱リグニン漂白後、バルブを硫酸により加水分解した後イオンクロマトグラフィーを用いて糖組成を分析した。結果をTable 5.1に示した。炭水化物収率の増加は

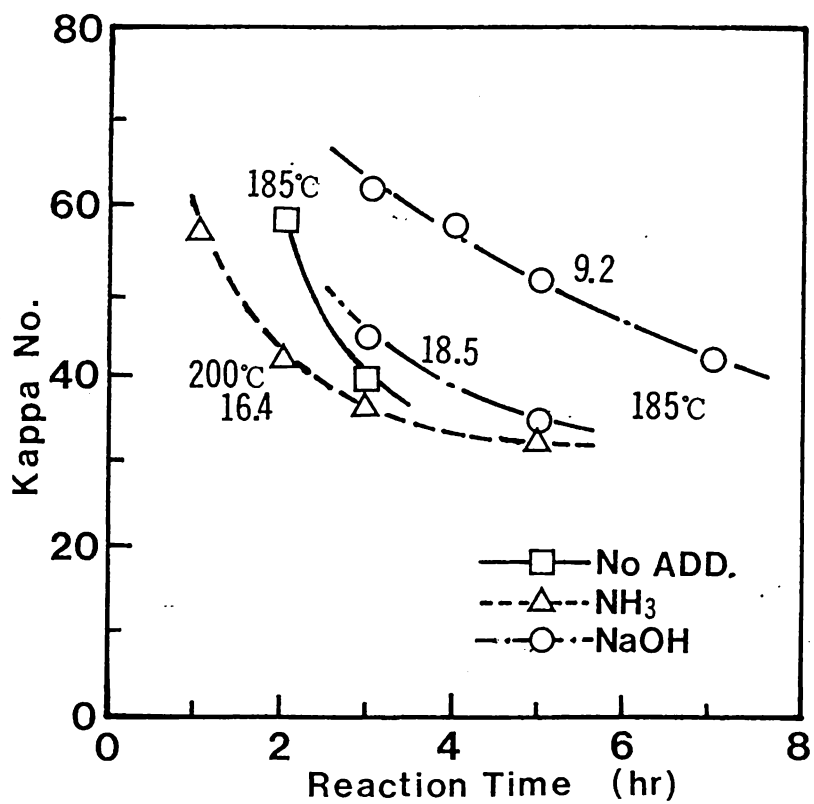


Fig.5.2 Variations of Kappa No. with reaction time with and without added alkali.

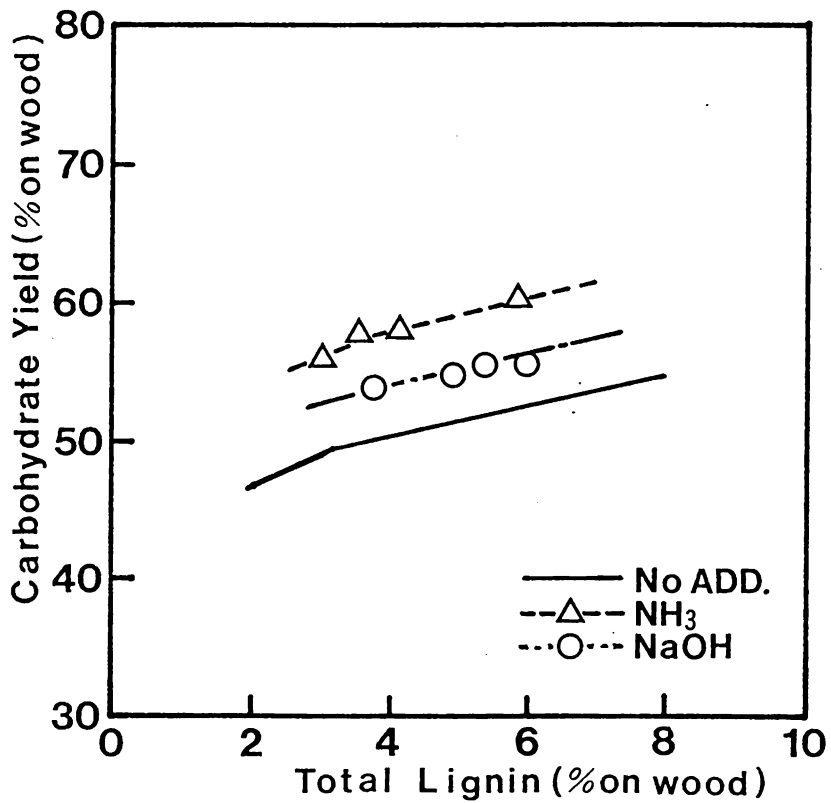


Fig.5.3 Relations of carbohydrate yield to residual lignin with and without added alkali.

ヘミセルロースの主成分であるキシランの分解溶出抑制によることを示唆している。 Fig. 5.4はコントロールのソルボリシスパルプとK P法によるパルプを漂白後、常法通りパルプのフリーネス(CSF;巻末 Appendix参照)を合わせて手抄によるシートを作製して、紙力テストを行ない、比引裂き強さ (Tear index)と裂断長 (Breaking Length)との座標にプロットした図に、Table 5.1に示したアルカリ添加ソルボリシスパルプの紙力試験データをプロットしたものである。アルカリ添加により紙力がK P側によっていることがわかる。

アルカリ添加ソルボリシスパルプ化反応では現在のパルプ化工業で主流であるクラフトパルプ化反応に較べて、炭水化物の分解溶出反応に対する脱リグニン反応の相対速度が飛躍的に大きくなることは注目に値する。固液反応である脱リグニンの機構に関するこれまでの知見からいくつかの要因は考えられる。^{58, 59)}しかし炭水化物の分解溶出を防ぐ実条件的な条件を論理的に構築できるように、反応機構に関する更に基礎的な研究が必要とされる。

本章の 結言

リグニン抽出溶媒としてクレゾール/水混合溶媒を用いるソルボリシスパルプ化反応系中に NH_3 、 NaOH をクレゾールの1/10~1/5当量添加することによって、炭水化物の分解溶出反応に対する脱リグニン反応の選択性を大幅に向上させる反応条件を検討した。その際収率向上に寄与する炭水化物の主成分はヘミセルロースであった。

反応機構を推論すると、高濃度アルカリによるリグニン-炭水化物開裂反応及び低分子化されたリグニンを抽出することによる溶媒相への移動の際、クレゾールに溶解・抽出可能なリグニンの分子量が比較的大きい段階で脱リグニン反応が進行するのではないかと考えられる。水相では未分解のリグニンとの反応が集中して進むことから、脱リグニン反応の選択性は相乗的に増加すると思われる。

Table 5.1 Results of sugar analysis under different reaction conditions.

Cooking Method (Alkali added % on wood)	Cooking Temp. °C	Cooking time hr	Total Yield %on wood	Kappa No.	Pulp Yield after bleach. %on wood	Xylan/Glucan Ratio
Kraft Pulp. (16)	170	1.5	49.7	16.0	48.5	0.27
Solvolytic Pulp. NaOH						
(0)	185	3.0	51.8	33.7	47.8	0.15
(18.5)	185	3.0	57.7	33.7	54.2	0.32
(36.9)	185	3.0	55.4	24.8	53.4	0.35
NH ₃						
(16.4)	200	2.0	62.2	41.2	57.3	0.34
(16.4)	200	3.0	61.2	35.4	56.9	0.32
(16.4)	200	5.0	59.2	31.4	56.3	0.29

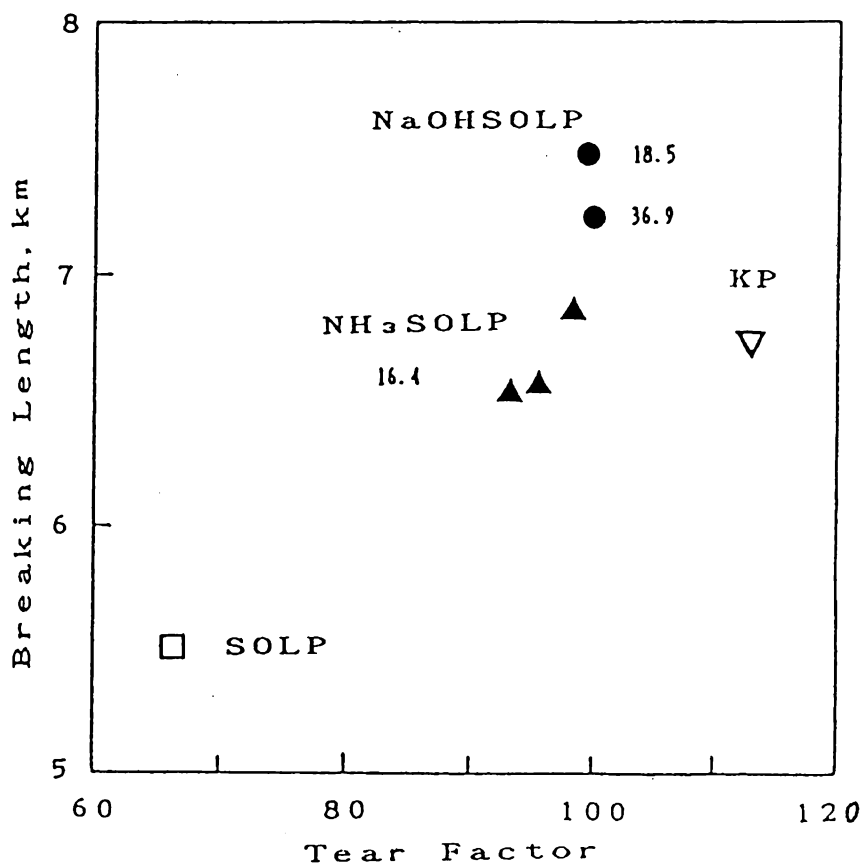


Fig.5.4 Characteristics of bleached solvolysis pulp compared with those of bleached kraft pulp.

第6章 ソルボリシスパルプの洗浄に 関する検討

はじめに

有機溶媒を蒸解液とするパルプ化法の成否は溶媒の回収・再利用にあると言ってもよい。蒸解後、製品に仕上げるまでのパルプのダウンストリーム工程は水系で行われるのが通常であるから、有機溶媒から水系への変換、溶媒の除去、洗浄及び回収が極めて重要である。

フェノール系の蒸解溶媒は水との相溶性が低く、均一液相を形成する臨界共溶温度は160℃前後である。洗浄水を大量に使用すればそれほどの高温度は不必要であろうが、高温では熱水によるパルプの加水分解を起こす恐れがある。可能な限り低温で、少ない水量でパルプから溶媒を分離し、さらに回収する条件を探索する必要がある。

KP法においては、通常連続蒸解釜内の下部に設けられた洗浄ゾーンで、洗浄液により過度の希釈を受ける前に、薬液の回収を主目的として洗浄液による蒸解液置換をおこない一次洗浄とする。それに続きパルプ中の薬品成分や蒸解による分解物を分離することを目的とした二次洗浄工程が、その排出液を一次洗浄水として利用可能なように、向流に設置される。

ソルボリシスパルプ化に於いても、蒸解薬液の回収を考慮して、同様なプロセスを適用することが適当であると思われ、実験的に確認した。つまり蒸解後のチップ形状を保ったパルプの一次洗浄水として、数%の蒸解薬液を含む二次洗浄排水を想定した洗浄水により、流通式試験装置を用いて、熱水洗浄効果を明らかにした。更に二次洗浄工程としてディフューザー洗浄を想定した、パルプマットの洗浄効率を検討した上、パルプに伴われる溶媒量の推算を行なった。これにより熱水洗浄による解繊パルプとクレゾールの分離効率に関してディフューザー洗

浄の基礎実験を行ない、装置工学上の検討に有用な基礎データの集積を行なった。その過程で、リグニンの熱水に対する溶解性が低いことから、パルプの熱水洗浄では薬液の除去は可能であるが、リグニンの除去が不十分であることがわかり、リグニンの洗浄除去を目的とした工程を考慮した。具体的には蒸解条件としてリグニン分離の効率を上げる向流蒸解または新しい蒸解薬液を抽剤とするリグニン抽出工程を組み入れる必要があった。

本章では蒸解薬液としてクレゾールを使用した場合の洗浄効率について、チップ形状を保った一次洗浄および二次洗浄としてデフューザーの多段向流洗浄を想定して基礎データを集積し、蒸解・洗浄の一貫工程の条件調整を行ない、隣接部分も含めたプロセスフロー・物質収支の検討・エネルギー解析のための基礎データを検討した。

6. 1 ソルボリシスパルプの洗浄にかかわる基礎物性と洗浄工程のシミュレーション

6.1.1 相互溶解度データ⁶⁰⁾

ソルボリシスパルプ化の蒸解溶媒であるクレゾール主体の有機溶媒は、水に対して温度をパラメータとする溶解限界があり、洗浄効率を考慮する上で大きな要因となっている。Fig.6.1にクレゾールの場合の相互溶解度データを示した。クレゾールにはオルト、メタ、パラの3つの異性体がありそれぞれの溶解度は微妙に異なっているのがわかる。ただ3者混合の場合には異性体間の溶解性がよいいため等量混合溶媒の水との臨界共溶温度は160℃付近にある。

6.1.2 有効拡散係数

蒸解後のチップ形状を保ったパルプから熱水洗浄によって溶媒を除去できるのは固体中の溶媒含有濃度と洗浄液の溶媒濃度との差を推進力とする溶媒の拡散現象に他ならない。

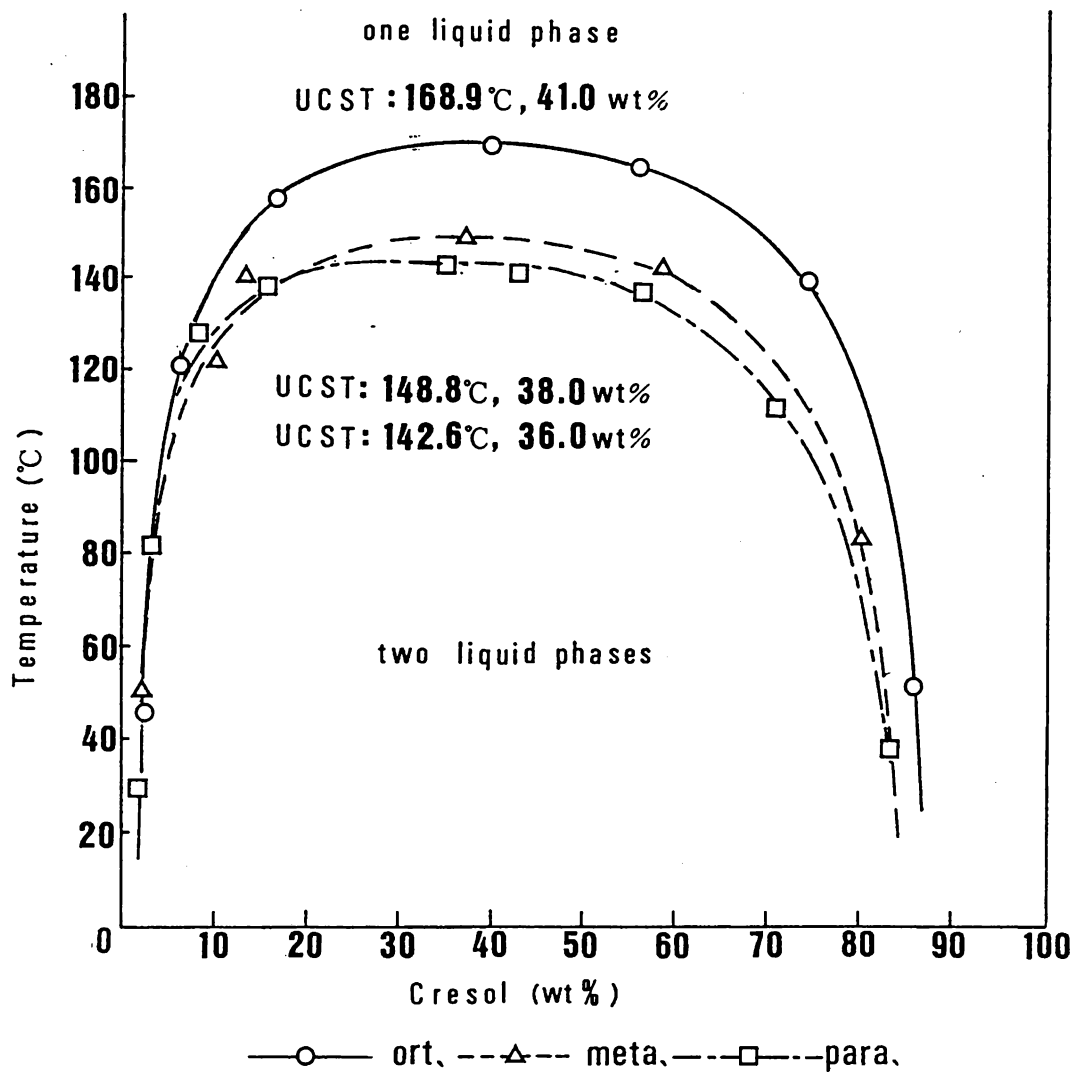


Fig.6.1 Solubility curve for a mixture of water and cresol.

Fig. 6.2は一定の大きさの木材チップをつくり、蒸解後破損しないように取り出して図のような装置中で種々の温度で洗浄実験を行なって得られた溶媒の除去率の経時変化を表わしている。この溶媒除去率の経時変化から拡散係数を算出するために次のような仮定をする。

- ・ 固体表面に於ける物質移動抵抗は無視できる程度に洗浄液相が攪拌される。
- ・ 洗浄液の溶媒濃度は変化しない。
- ・ 固体内の溶媒は厚さ方向にのみ拡散する。

平板より外部へ向かっての拡散モデルを想定して、次式により各温度における拡散係数を求めた。⁶¹⁾ (式の誘導は巻末 Appendixに記載)

$$\log [C_t/C_1] = \text{Const.} - t/\tau \quad (6.1)$$

ここで $\tau = h^2/\pi^2 D$

C_1 : 洗浄開始時のチップ中の無次元溶媒濃度 [-]

C_t : 時間 t 秒経過後チップ中の無次元溶媒濃度 [-]

h : チップの厚さ [cm]

D : 拡散係数 [cm²/s]

Fig. 6.3は得られた有効拡散係数を温度に対してプロットしたものである。この関係からクレゾールの拡散係数は温度 T [K] と次の式で表わされる。⁶²⁾

$$D = 2.104 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{T} \cdot \exp(-27,140/RT) \quad (6.2)$$

ここで R : ガス定数 [J/mol·K]

6.1.3 洗浄槽内温度分布

蒸解反応後のパルプと洗浄液とを向流に接触させて、クレゾールの除去を検討するためには、式(6.2)に示すように拡散係数は温度に依存するので、まず洗浄温度における拡散係数に関する知見が必要である。パルプが流下する間の温度変

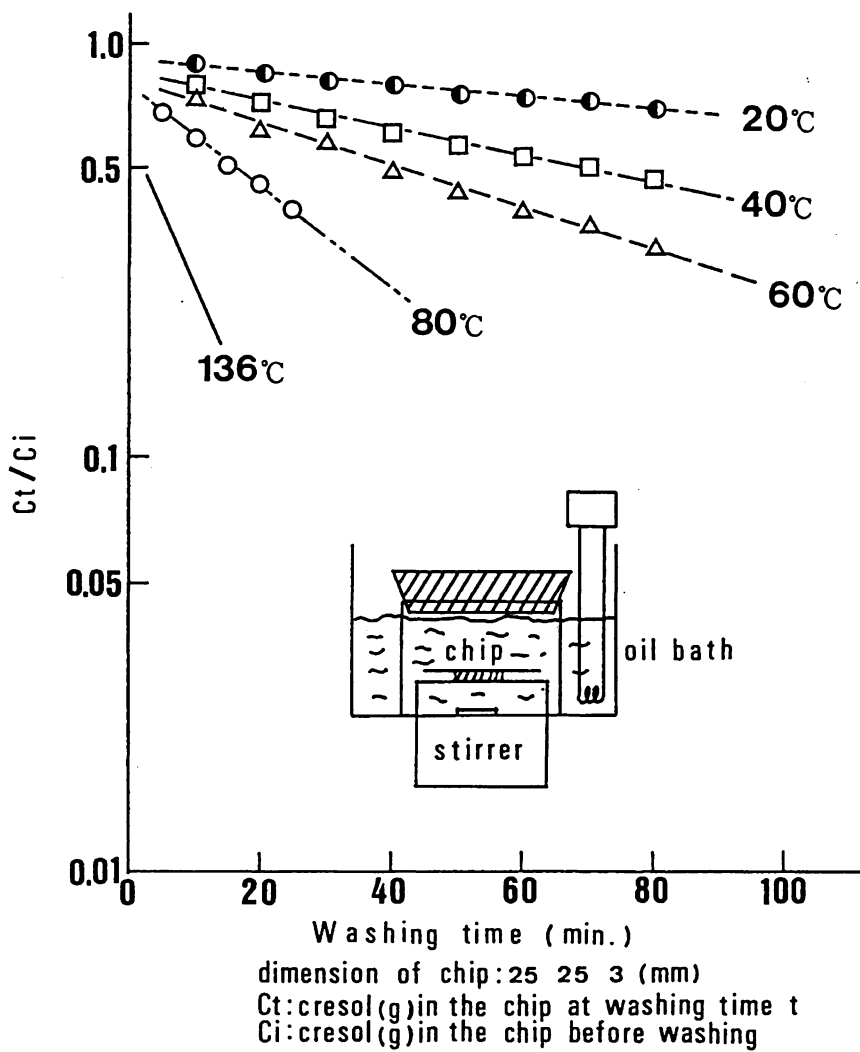


Fig.6.2 Extraction efficiencies of cooking solvent (cresol)
 from wood chip at different temperatures.

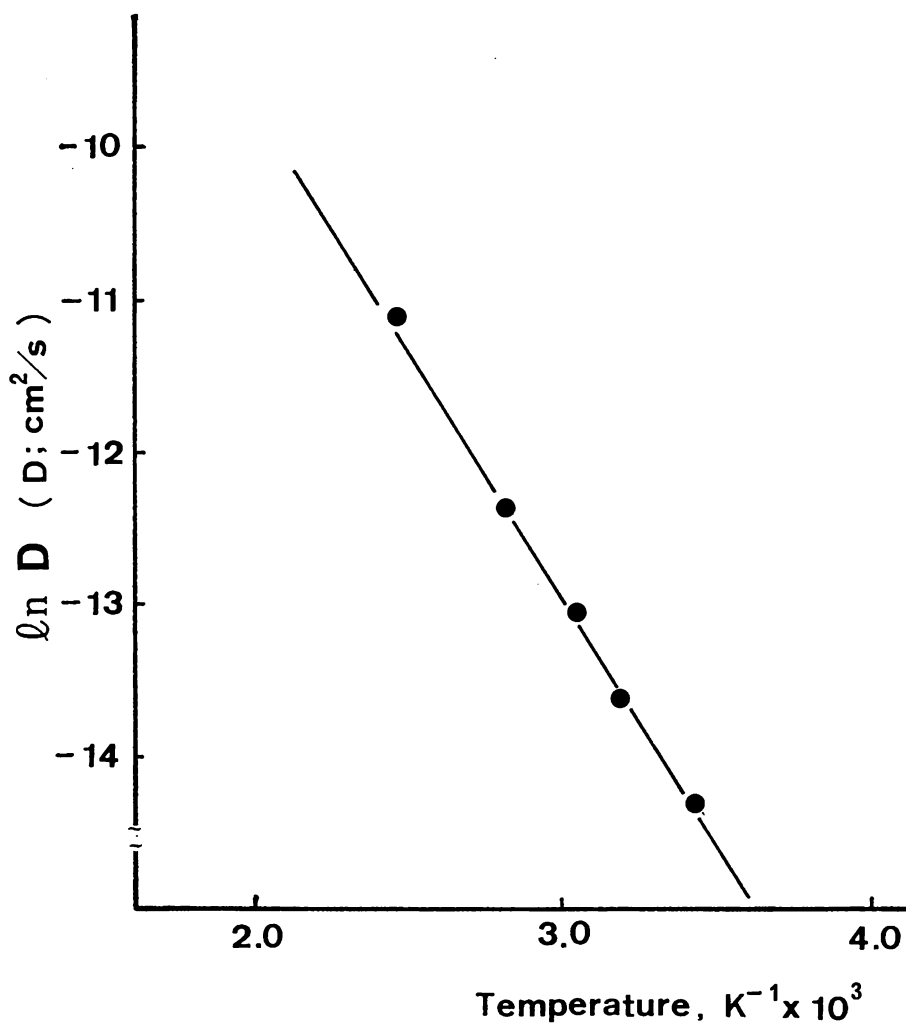


Fig.6.3 Temperature dependence of diffusion coefficient of cresol in wood chip.

化を知る必要がある。

Fig. 6.4に示す単純化したモデルから熱収支の計算を行い、蒸解工程に続く洗浄工程の温度分布を求めた。チップ (2.0*1.5*0.5cm) は185℃で蒸解を終了した後、その形状を変えることなく洗浄ゾーンに入る。洗浄ゾーンでは底部から120℃の洗浄水が上昇し、向流に接触しながらチップは下降する。洗浄ゾーンの微小高さ ΔZ の中のチップ充填率を60%、放熱はないとすれば次式が成り立つ。

$$G \cdot C_p \cdot (T_i - T) = G_w \cdot C_w (T_{w0} - T_w) \quad (6.3)$$

$$G \cdot C_p \cdot \Delta T = h \cdot a \cdot S \cdot \Delta Z (T - T_w) \quad (6.4)$$

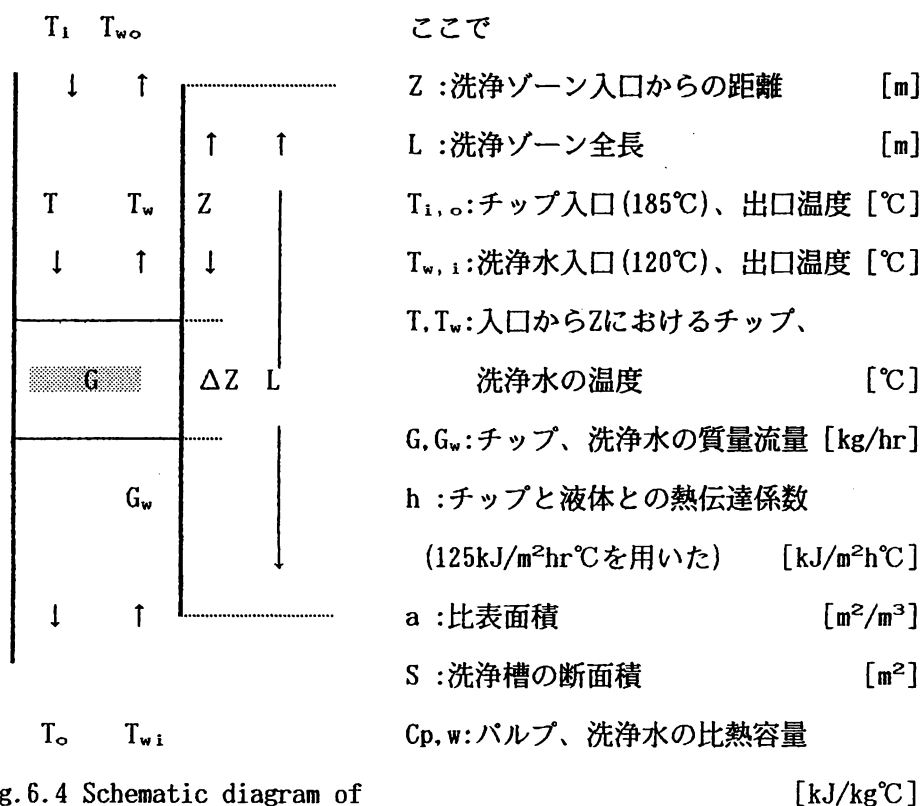


Fig.6.4 Schematic diagram of washing zone for calculation of temperature profile.

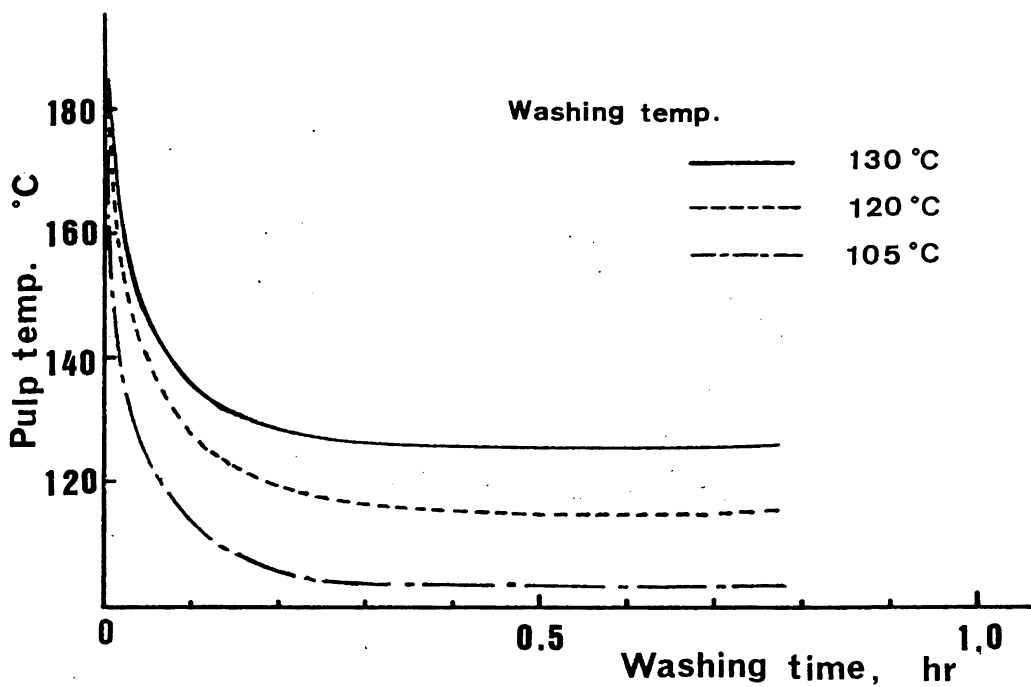


Fig.6.5 Effect of liquor temperature on washing efficiency for countercurrent flow.

上式を用いた計算結果をFig. 6.5に示した。図よりバルブが洗浄液の温度にまで低下する時間は10分程度であることがわかる。

6.1.4 洗浄工程のシミュレーション

洗浄ゾーンの温度分布と各温度における拡散係数が得られたので、バルブ洗浄に関するシミュレーションを行った。結果はチップからのクレゾールの放出量として評価した。

まずFig. 6.6に計算モデルを示す。計算にはつぎの様な仮定を設けた。

- (1) 拡散係数は有効拡散係数であり、チップ内の濃度は平均濃度として得られる。
- (2) チップ内にはクレゾールと水が等量で入れ換わる相互拡散とする。

シミュレーションの基礎式を次に示す。

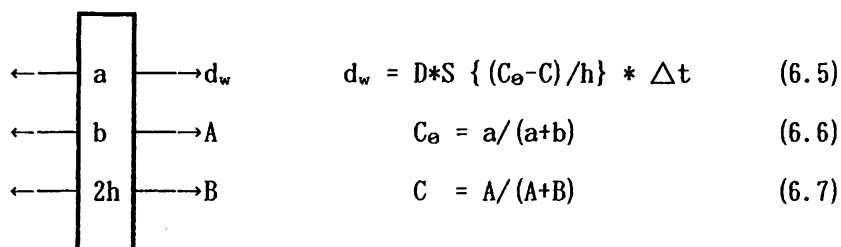


Fig. 6.6 Conceptual sketch of cresol diffusion in chip.

d_w : チップからのクレゾール放出量 [kg]

h : チップ中央からの厚み [m]

C_0 : チップ内クレゾール無次元濃度 [-]

C : 洗浄液クレゾール濃度 [-] A : 洗浄液中のクレゾール量 [kg]

D : 拡散係数 [m^2/h] B : 洗浄液中の水量 [kg]

S : チップ表面積 [m^2] t : 時間 [hr]

a : チップ中のクレゾール量 [kg] b : チップ中の水量 [kg]

シミュレーション結果をFig. 6.7に示した。この向流洗浄だけでは溶媒の除去は不十分であり、除去効率も悪いことが解る。バルブを解繊後さらに二次洗浄を

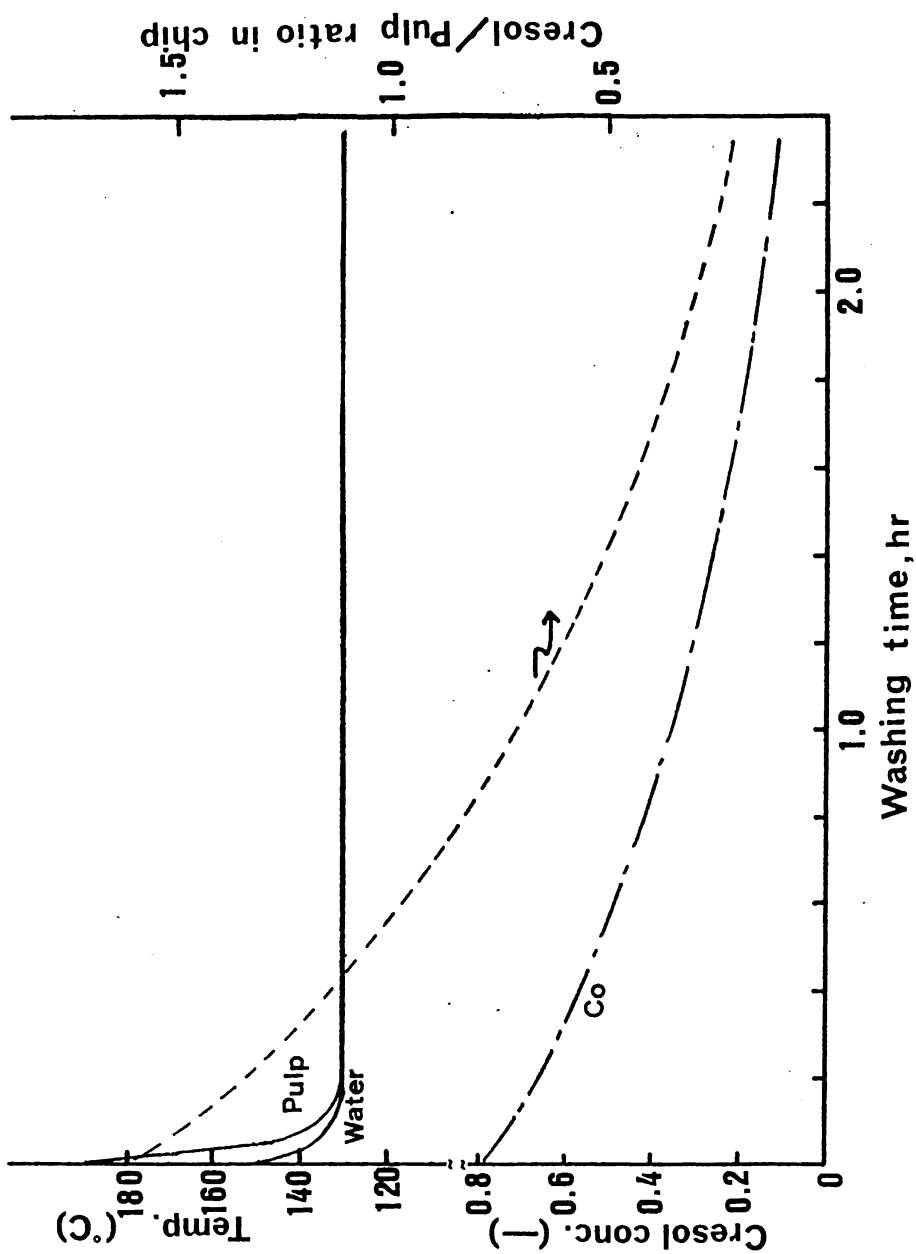


Fig.6.7 Time courses of concentration of cresol and temperature of washing liquor.

する必要があることを示唆している。

6. 2 洗浄実験

実験は一次洗浄としてチップ形状を保った蒸解後のバルブの洗浄と二次洗浄として解繊したバルブマットの洗浄の2段階を想定して行った。いずれの場合も目的にかなった実験装置の検討を必要とした。

6.2.1 一次洗浄を想定した熱水洗浄実験

洗浄効率に影響を及ぼす各種のパラメータに対して再現性のよい実験をするための装置的検討を行なった。Fig. 6. 8に実験的に必要な条件をみたく工夫された洗浄試験装置を示す。No. 1-No. 3は 6 リットル、No. 4は 0.9 リットルのオートクレーブであり、No. 1-No. 3は温度調節付きガスバーナーにより加熱可能である。

洗浄実験は次のように行なった。蒸解後のバルブ（ブナ 蒸解条件185℃、180分、クレゾール／水 比：8/2、液固比：5/1、カップー価 20-25）の絶乾30gを、その形状を崩さないように分取して100メッシュの網カゴにいれてNo. 4のオートクレーブに封入する。No. 3のオートクレーブ中で所定の濃度のクレゾール液をメークアップし、攪拌しながら設定洗浄温度よりやや高めに昇温させ、バルブ操作によりNo. 4オートクレーブ内を液が循環したときに設定温度になるようにする。実験はバルブ中のクレゾールが溶出しても洗浄液のクレゾール濃度の変化を無視できるように、洗浄液量を180/1(リットル/kg)の高液固比洗浄とした。設定時間バルブを洗浄したのち、クーラーを通して洗浄液を排出する。速やかにバルブを取り出して残留クレゾールを抽出・定量する。クレゾール定量用の抽出溶媒としてメタノールを使用し、クレゾールの定量はガスクロマトグラフィーによった。蒸解によるセルロースの分解程度を知るためにバルブの構成糖をイオンクロマトグラフィーを用いて分析した。

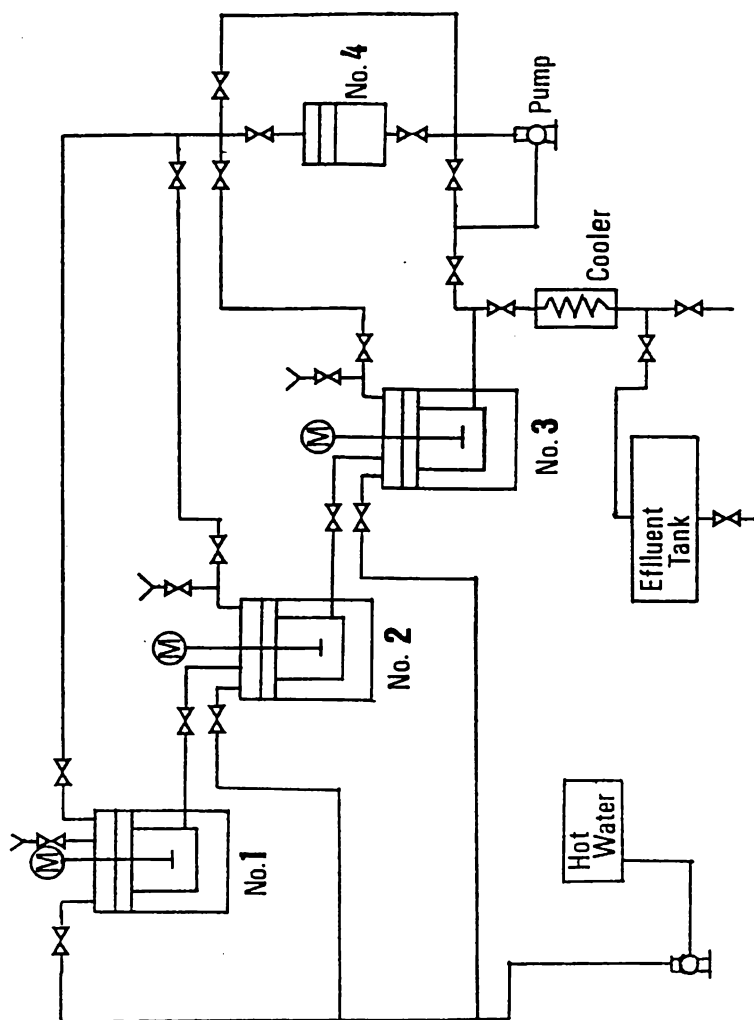


Fig. 6.8 Experimental setup for washing of solvolysis pulp.

6.2.2 二次洗浄を想定した置換洗浄実験

二次洗浄としてディフュージョンウォッシャーを想定した場合には置換洗浄に関する基礎データが必要になる。Fig. 6.9は置換洗浄の考え方を示したものであるが、 $C_1 \cdot V_1$ を一定として洗浄液(W. L.)の $C_3 \cdot V_3$ を実験的に変化させることにより希釈係数(Dilution Factor:D.F.)、置換率(Displacement Ratio:D.R.)を求めることができる。

一次洗浄後のバルブを絶乾15.2g分取し、55℃の温水で5分間解繊を行なった。この解繊バルブを自然脱水して作成したバルブマット(バルブ濃度約5%)を90℃の湯浴中で20分間保持した後、洗浄液温度、洗浄液クレゾール濃度、洗浄液量を変えて行ない、バルブと共存するクレゾールを定量して置換率を求めた。

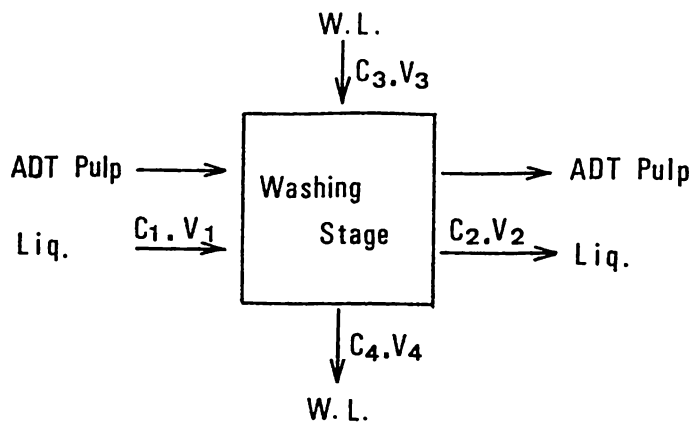
6.3 洗浄実験の結果と考察

6.3.1 熱水洗浄の予備実験結果

ソルボリシスバルブ化プロセスは、使用する蒸解溶媒の環境に及ぼす影響を考慮して、クローズドシステムを一つの目標としている。従ってバルブ洗浄排液も抽出・蒸留を繰り返すことにより、循環使用することになる。洗浄排液からのクレゾールの抽出・蒸留の分離効率が不明であるが、溶解度の限られるクレゾールが残ることは洗浄効率を悪くする。さらに洗浄が向流プロセスであることを考えれば、時間経過とともに洗浄液中のクレゾール濃度が高くなることも考慮しておく必要がある。

蒸解後のチップからの溶媒の放出量はクレゾールの拡散量として温度依存性があることがわかっている。従って洗浄温度は高い方が、洗浄効率の面からは好ましいことになる。しかしあまりに高温ではセルロースの分解速度が無視できなくなる。

これらのことを考慮して、洗浄液中のクレゾール濃度、洗浄温度をパラメータにして、(6.1)式に従って解析した。Fig. 6.10に測定結果を示した。。洗浄前の



$$\text{D.F.} = (V_3 - V_2) / \text{ADT Pulp} \quad (6.8)$$

$$\text{D.R.} = (C_1 - C_2) / (C_1 - C_3) \quad (6.9)$$

Fig.6.9 Definitions of dilution factor (D.F.) and displacement ratio (D.R.).

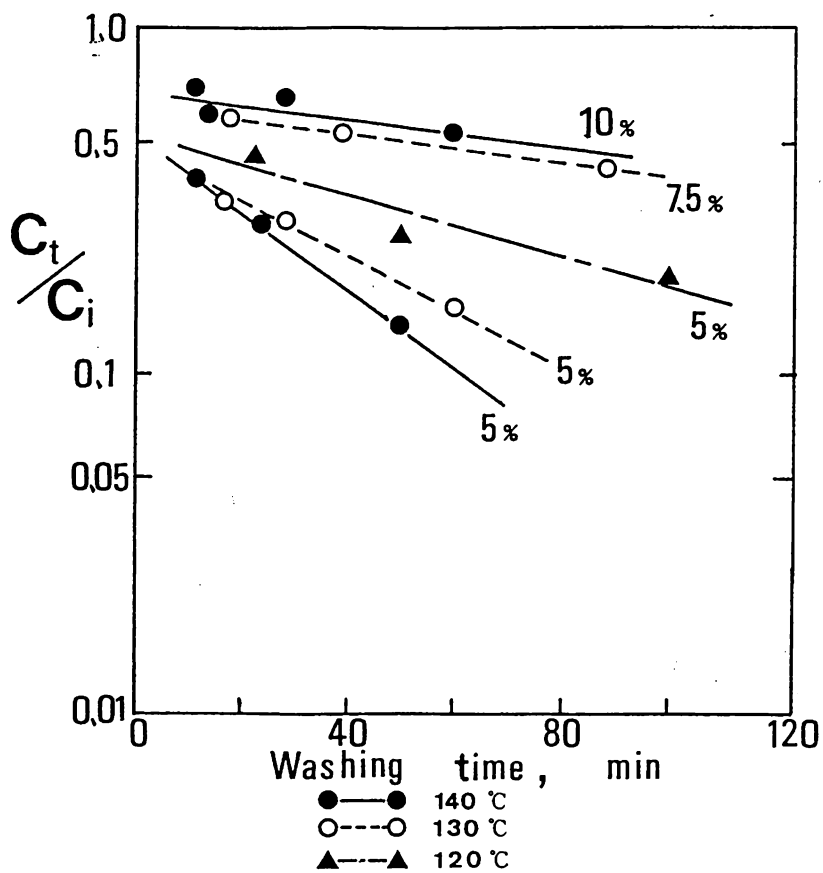


Fig.6.10 Dependence of cresol concentration in washing liquor on extraction efficiency at different temperatures.

バルブが保持する溶媒濃度を C_1 として洗浄時間 t 後のバルブ中の溶媒濃度を C_t とすれば C_t/C_1 は洗浄効率そのものを表わす。傾きが大きいほど洗浄効率がよいことを示す。洗浄温度が高く、洗浄液中の溶媒濃度が低いほど効率がよいことが明かである。先に示したように拡散係数 D は洗浄温度 T が高くなるとともに大きくなるが、洗浄液のクレゾール濃度による影響も大きい。

バルブを熱水洗浄する場合、その主成分である炭水化物の分解溶出による収率低下は洗浄条件の束縛要因として考慮する必要がある。Fig. 6.11 は各温度の洗浄液を一定時間（60分間）循環させた場合の、バルブの重量減少を示している。さらに Fig. 6.12 は同様な実験による 120°C と 130°C の洗浄液について、セルロースの減少速度を調べた結果である。

120°C を越える温度での洗浄は、バルブ収率を低下させるためこの温度以上の洗浄液との接触は可能な限り短くすべきであることを示唆している。

6.3.2 高液固比洗浄による蒸解溶媒の除去

Figs. 6.13, 14, 15 は洗浄効率に及ぼす洗浄液のクレゾール濃度の影響を洗浄温度を変化させて調べた結果である。実験にはブナ材のミルチップを用いた。各プロットに示した数値が洗浄液のクレゾール濃度である。このクレゾール濃度はその温度での溶解度以下で、それぞれ3濃度にわたって実験を行なったが、やはり濃度上昇と共に洗浄効率が極端に落ちることがわかる。特に 120°C （溶解度8%）に於ける6%洗浄液、 140°C （溶解度15%）に於ける12%洗浄液では、クレゾールの放出がほとんどみられない。 160°C では、クレゾールの溶解度のわくをはずれ相互溶解する範囲と思われるが、22%濃度の洗浄液ではクレゾールの放出はレベルオフしている。

これらの結果を全体的にみると温度上昇と共にグラフの切片が下がって行くことが特徴的である。高温になるにしたがって、洗浄液と接触すると同時にバルブ中のクレゾールが急激に減少することを示しており、洗浄温度が高ければ、接触

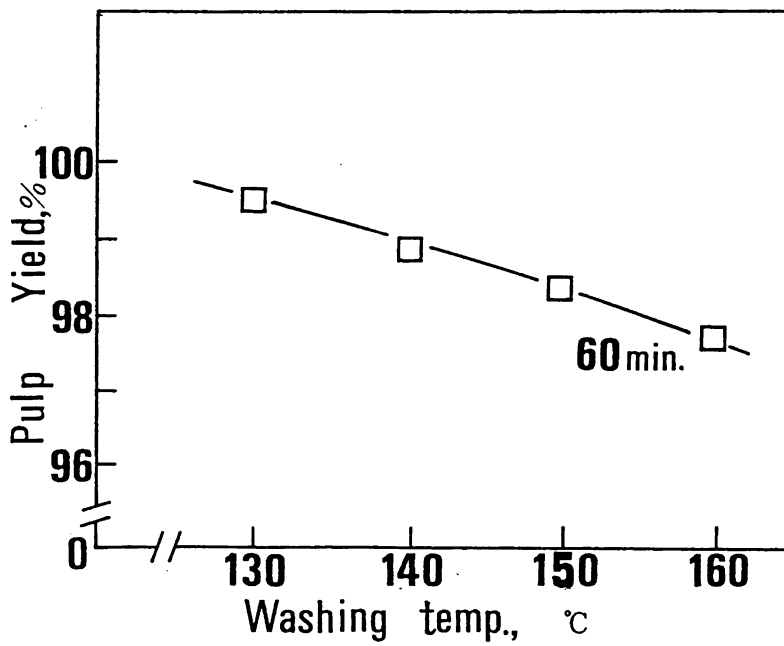


Fig.6.11 Variation of pulp yield with washing temperature after 60 min processed.

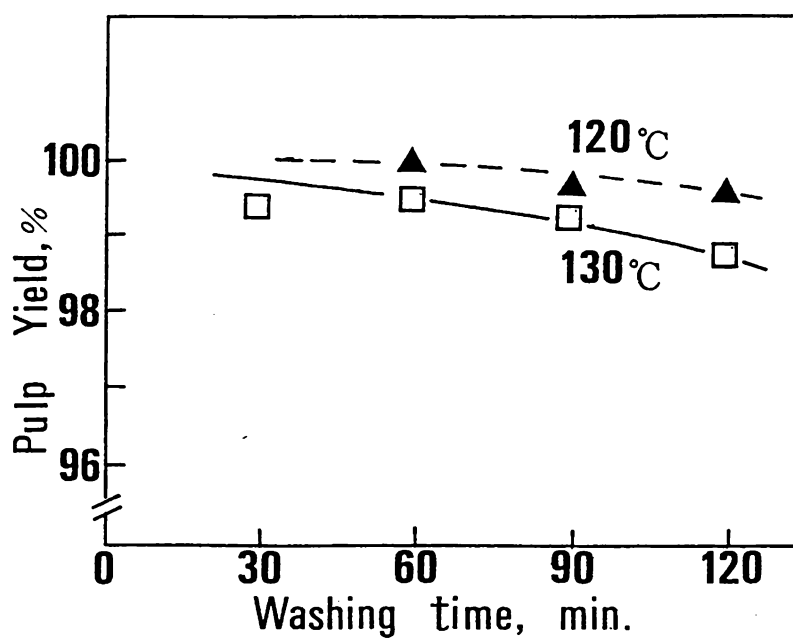


Fig.6.12 Variation of pulp yield with washing time at 120 and 130°C.

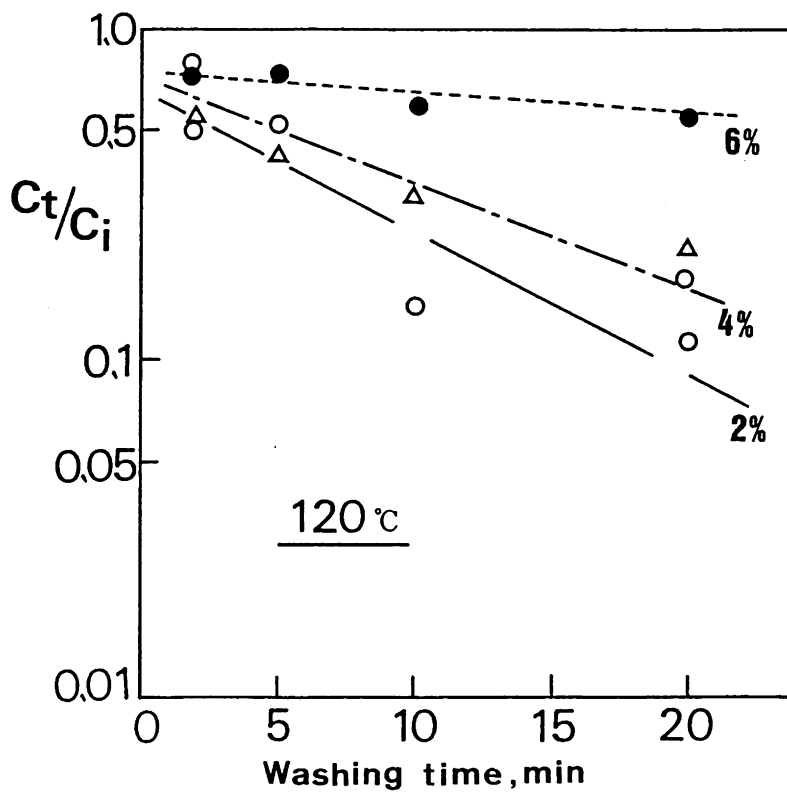


Fig.6.13 Effect of cresol concentration on washing efficiency at 120°C.

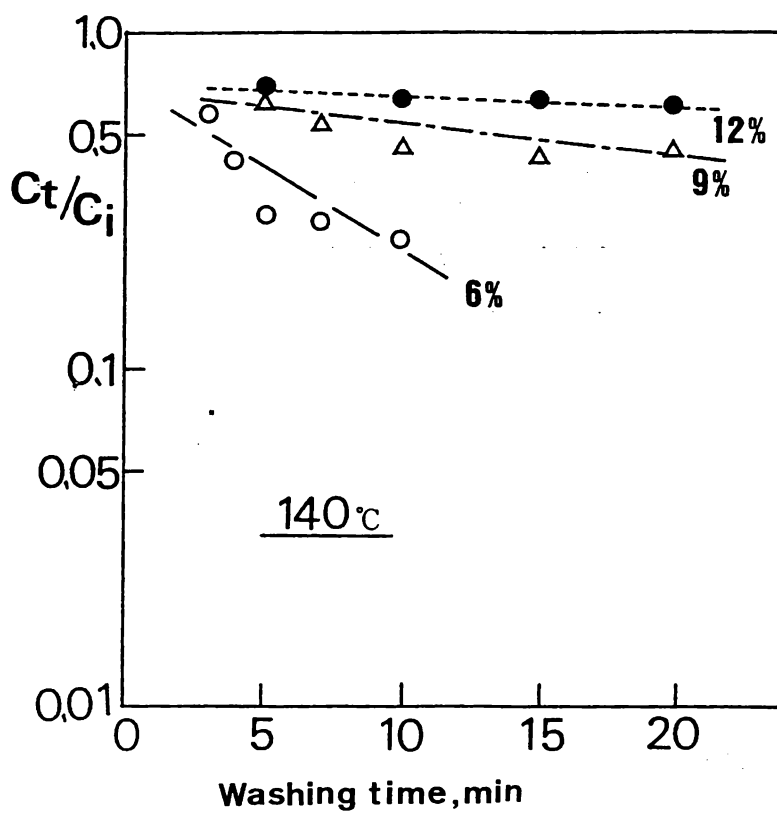


Fig.6.14 Effect of cresol concentration on washing efficiency at 140°C .

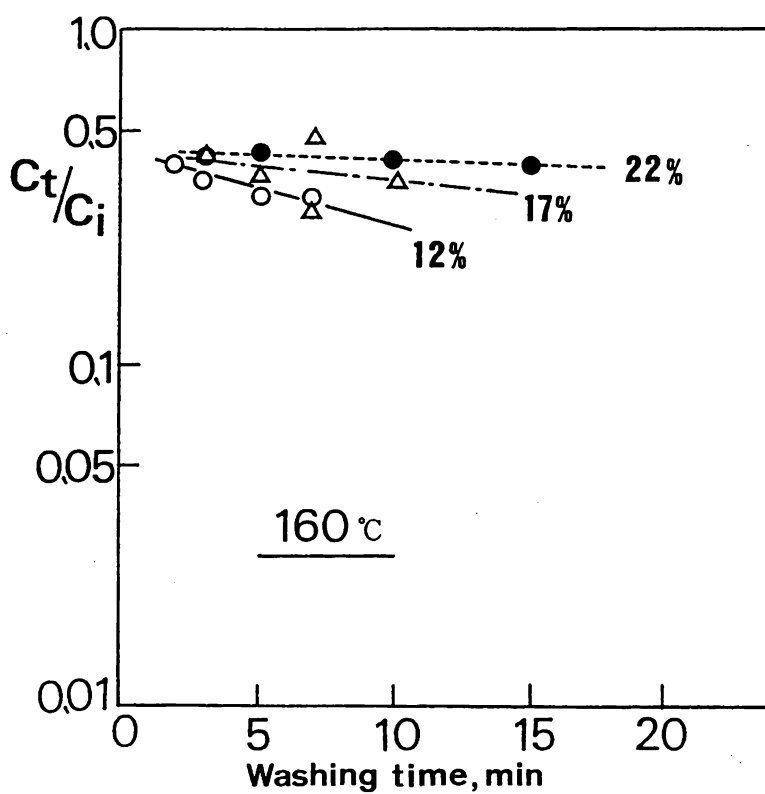


Fig.6.15 Effect of cresol concentration on washing efficiency at 160°C.

時間はかなり短くて良いということになる。パルプ品質の面からは好ましい。

アカマツについても同様の実験を行ない、洗浄効率に関するデータ集積を行なった。アカマツの場合はブナの場合よりも洗浄効率が低い。ブナに較べてチップが厚く、チップ内拡散距離が大きいことが原因と考えられる。

6.3.3 一次洗浄による分解糖の溶出と溶媒除去率

Fig.6.16に連続蒸解釜に於ける洗浄ゾーンの模式図を示した。蒸解ゾーンを185℃で通過したパルプ層が、反応ゾーンの終段で蒸解薬液が抽液され、120℃の洗浄液と向流接触する。計算によれば10℃刻みの平均温度での滞留時間はかなり短いことがわかる。短時間とはいえ120℃以上の高温帯を通過することから、溶媒除去を目的とする洗浄速度とセルロースの分解速度との差によっては、パルプ品質に及ぼす悪影響が懸念される。熱水洗浄によるパルプからの分解糖の溶出について検討した。

ブナパルプをシミュレーション結果に従って向流多段洗浄したのち、イオンクロマトグラフィーによりパルプの糖分析を行なった。比較的抵抗性のあるグルカンに対するキシラン、マンナンの比率をとるとTable 6.1のようになる。

Table 6.1 Hemicellulose/Glucan ratio of cresol pulps (%) before and after washing under the conditions in Fig.6.16.

	Before washing	After washing with water	After washing with cresol/water
Xylan/Glucan	15.6	12.8	13.1
Mannan/Glucan	3.2	2.9	2.9

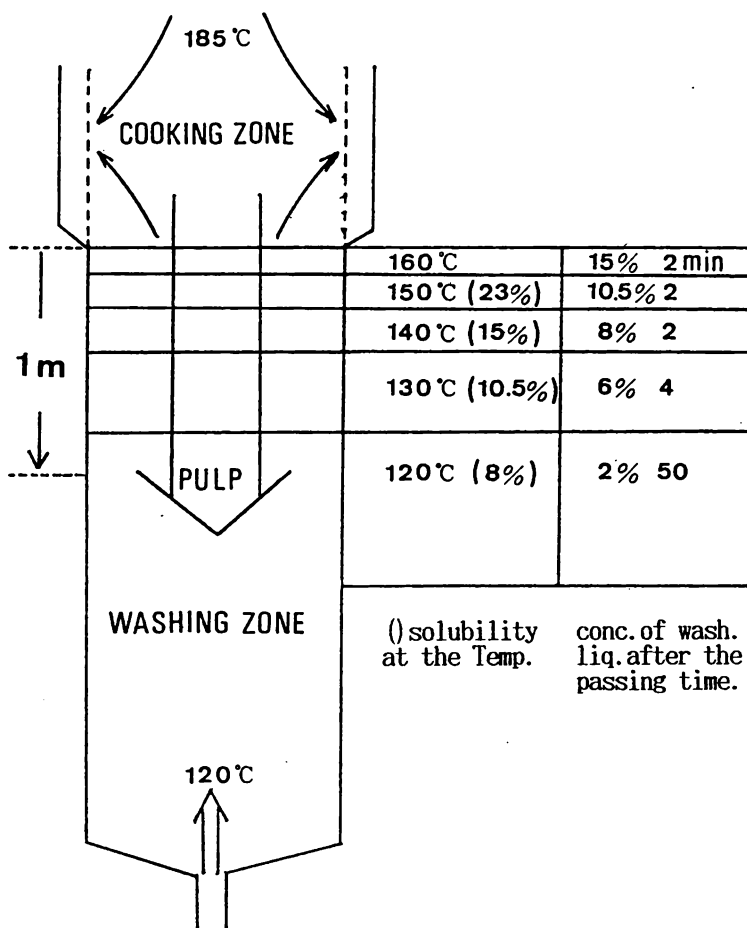


Fig.6.16 Simulation results on washing zone
in cresol cooking.

ヘミセルロースとグルカンの比が低下しており、やはりヘミセルロースの溶出が起きていると思われる。しかしこれらのパルプについて紙力試験を行なったが、比破裂強さ、裂断長、比引裂強さとも有意差と見なせる低下はなかった。

洗浄ゾーン内の温度分布と各温度での滞留時間が推測できたことにより、高液固比洗浄実験の結果と組み合わせて、蒸解後のチップ形状を保ったパルプからの溶媒除去率を計算することができる。まず蒸解溶媒を脱液した状態のパルプに含まれるクレゾール量を定量して $C_i:1.7\sim2.2$ (kg/kgODP:絶乾パルプ1kg当りのクレゾール量kg)を得た。温度分布計算の仮定では、洗浄ゾーンの底部から二次洗浄を経た120℃洗浄液が上昇する。さらにこの洗浄液は2%のクレゾールを溶解していると仮定する。高液固比洗浄実験結果の各温度での C_t/C_i vs t のグラフから、切片と拡散係数を表わす傾きを読み取り、クレゾール放出量を積算する。温度分布と各温度でのクレゾールの溶解度および洗浄液固比が10 (リットル/kgチップ)とした場合の濃度分布をFig. 6.16示した。最終的に120℃の洗浄液を経たパルプは $C_t:0.37\sim0.44$ (kg/kgODP) までクレゾールを放出する。 ($C_t/C_i:0.22$)

6.3.4 置換洗浄

洗浄工程の目的は蒸解工程で解裂により低分子化したリグニンや残留している蒸解薬液をパルプから除去することである。特にソルボリシスパルプ化の場合には蒸解溶媒であるクレゾールは完全に除去されなければ成り立たないプロセスである。しかもクレゾールは回収して循環再利用することが必須である。回収方法として抽出や蒸留を想定しているので、液量の少ない洗浄方法を採用するべきである。この様な条件をそなえたパルプ洗浄装置としてディフュージョンウォッシャーが適している。

Fig. 6.17はブナパルプの場合のD.F. - D.R.の相関を示している。この相関から洗浄液量と洗浄液の溶媒濃度をいろいろ想定することにより、洗浄後パルプの持ち出す溶媒量、洗浄液が持つて出る溶媒量を計算によって求めることが可能に

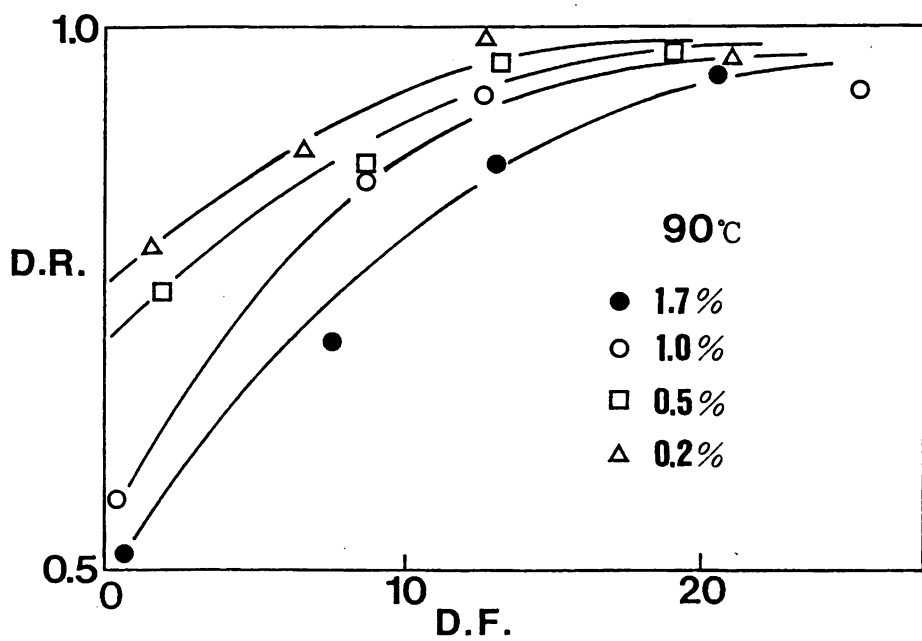


Fig.6.17 Correlation of D.R. to D.F. in the second stage of washing.

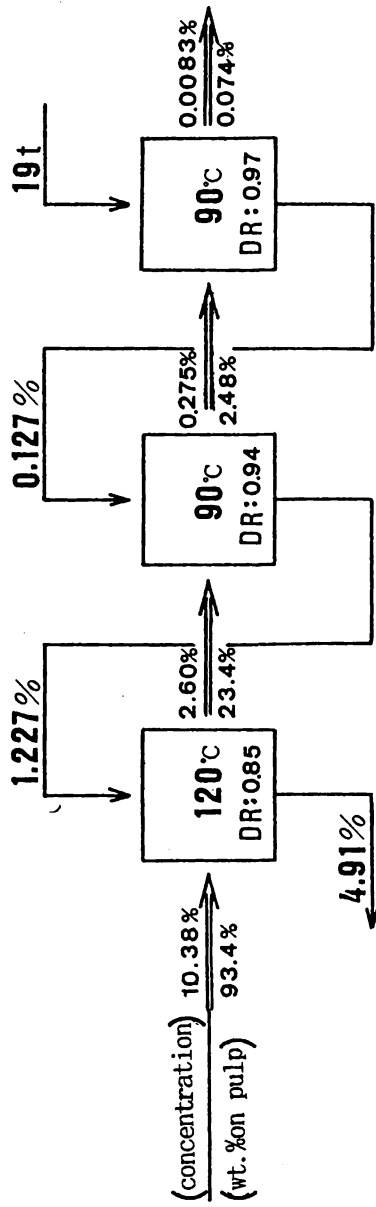


Fig. 6.18 Scheme of three-stage countercurrent washing on the basis of 19 ton/BDT pulp water.

なる。Fig. 6.18はバルブBDT当り19トンの水でデフューザー3段の向流洗浄を想定した計算例である。デフューザー入口93.4%（対ODTバルブ）溶媒濃度のバルブが0.074%（対BDTバルブ）まで洗浄されることを示している。

デフュージョンウォッシャーに持ち込まれる洗浄水は溶媒回収のための蒸留工程からのドレンを想定しており、バルブが持ち出す水量分の水を外部から補給する必要がある。

6.3.5 混合溶媒蒸解バルブの洗浄

クレゾール蒸解バルブと同様にして混合溶媒バルブを解繊してバルブマットを作成し、置換洗浄を行なって混合溶媒の洗浄挙動を検討した。Fig. 6.19にD.F.-D.R.の相関を示した。図中実線はクレゾール蒸解バルブに於けるクレゾールの置換率を示す。図から明らかなように混合溶媒の成分によっては熱水による洗浄がほとんど不可能な成分があることになる。これはフェノール類のo-, p-位のアルキル基が大きくなるに従い、水への溶解度が低下し、置換率を悪くしていると考えられる。このため熱水不溶性あるいは難溶性の成分に親和性の強いフェノール、クレゾールも置換率が悪化している。リグニンを分解して蒸解溶媒を補給するこのバルブ化プロセスでは注意すべき条件となる。

6.3.6 リグニンの洗浄挙動

熱水洗浄におけるリグニンの洗浄挙動について検討した結果、熱水洗浄のみではバルブから十分にリグニンを除去することができず、一部は洗浄後もバルブに残留していることが明らかになった。

Table 6.2にその実態を示した。ソルボリシスバルブ化に関しては蒸解度の尺度であるカップー価の測定には、蒸解後のバルブ中の溶媒を分離するために、ソックスレー装置によるアルコール抽出法が採用されてきた。表中のメタノール抽出の欄がそれによるカップー価を示す。熱水洗浄により除去すべき残留蒸解黒

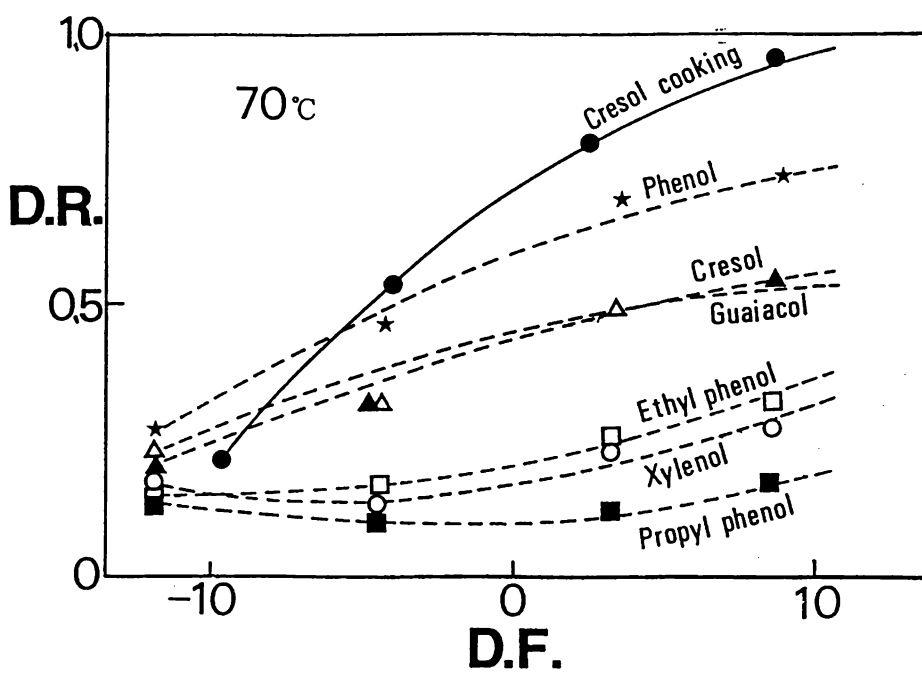


Fig.6.19 Correlation D.R. to D.F. using mixed phenolic solvents as cooking liquor.

Table 6.2 Results of lignin extraction at the washing stage.

Kappa No. (Klason lignin)		
Pulp preparation	Methanol extraction	Hot water wash.
<hr/>		
Beech		
Whole pulp	25.3	52.7
Fiber fraction	12.5	21.2
Fine fraction	76.2 (8.3%)	170.0 (21.0%)
J.Red Pine		
Whole pulp	43.6	86.0
Fiber fraction	42.8	54.8
<hr/>		
Methanol extraction:		
Soxhlet extraction → Defiberization → Screening		
Hot water washing:		
120°C/20min → 90°C/10min(1%Pulp cons.) → Screening		
(3 stages) (6 stages)		
<hr/>		
cf.	KP Beech	Kappa No.
	Whole pulp	15.0
	Fiber fraction	12.8
	Fine fraction	16.8

液をメタノール抽出で行なう実験的簡便法である。カップー価を比較すると明らかに熱水洗浄パルプのカップー価が高い。

メタノール-クレゾール混合系では溶解除去可能なリグニンの内、熱水に溶解しないフラクションが存在するためであろうと判断した。このフラクションを除去する方策として、2つの方法が考えられる。向流蒸解と蒸解後パルプの未使用蒸解溶媒によるリグニン抽出段の導入である。

向流蒸解

Fig. 6.20に向流蒸解フローの概念図を示した。向流蒸解は連続式、多重段式のどちらも可能であるが、本実験では多重段式を採用した。この方式では蒸解段を3段に分割し、最終段である第3段にフレッシュな蒸解液を供給し、チップと向流的に接触させながら順次蒸解液を前段に移送する方法である。トータルの蒸解時間は従来法と同一にした。この方法によれば分解リグニンの濃度勾配を従来の一段蒸解よりも大きくとることが可能になる。Table 6.3に向流蒸解の結果を示した。液固比が高いほど効果があり、従来法に較べてメタノール抽出法によるカップー価に近付いていることがわかる。

リグニン抽出段の導入

リグニン抽出段の導入では抽出温度を高くすると蒸解の継続となり、逆に抽出効率を上げることができるなら蒸解条件を緩和できることになる。Table 6.4は抽出液の温度を130℃として行なった実験結果である。抽出後のパルプを熱水洗浄した後カップー価を測定した。抽出段数が多くなるとメタノール抽出パルプよりも更にカップー価の低いパルプが得られる。これはメタノール抽出の場合よりも高分子領域のリグニンまでも抽出されるからであろう。

Table 6.5に抽出液として150℃の蒸解溶媒を用いた場合の結果を示した。液比が低い場合でも十分に効果が認められる。一段抽出はメタノールなみのリグニン

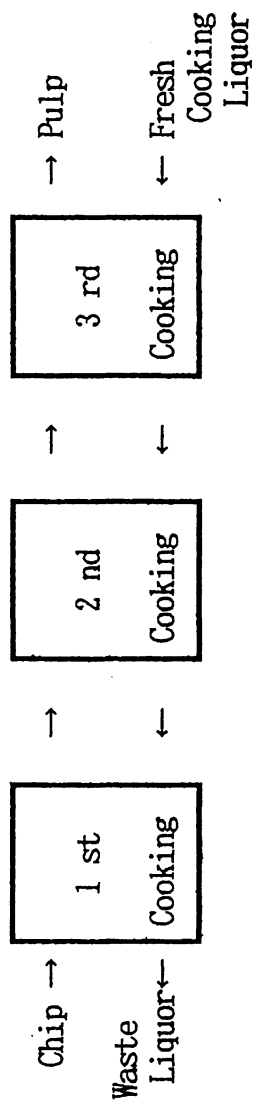


Fig.6.20 Schematic diagram of countercurrent cooking.

Table 6.3 Results of countercurrent cooking.

Cooking metod	Cooking conditions (Temp.-time)stages °C - hr	Liq. to wood ratio	Kappa No.	
			Methanol extraction	Hot water washing
Batch	(185 - 3)	5/1	25.3	52.5
Counter current	(185 - 1) 3stages	5/1	25.0	34.7
Counter current	(185 - 1) 3stages	7/1	25.0	30.8
Counter current	(185 - 1) 3stages	9/1	26.0	28.9
Counter current	(185 - 1) 3stages	22/1	25.9	29.9

Cresol/Water ratio ; 8/2

Table 6.4 Results of lignin extraction with fresh cooking solvent and MeOH.

Extraction condition	Kappa No.	
	Whole pulp	Fiber fraction
Methanol extraction	48.8	36.2
Cresol extraction		
(none)	82.1	--
(1st stage)	51.4	41.9
(2nd stage)	40.8	31.6
(3rd stage)	33.8	23.5

Pulp preparation: Cresol pulp (185°C/2hrs)
Methanol extraction: Soxhlet extraction → Defiberization
→ Screening
Cresol extraction: 130°C/15min (with high liq. to wood ratio)
→ Hot water washing → Screening
Hot water washing: 120°C/20min → 90°C/10min (1% Pulp cons.)
→ Screening

Table 6.5 Results of multi-stage extraction of lignin with
countercurrent cooking using fresh solvent.

Cooking conditions °C - hr	Kappa No.			
	Hot water washing	Methanol extraction	Stages	Cresol extraction
185 - 1	104	68.5	*	69.5
			5	59.1
185 - 2	78.2	43.4	1	44.3
			2	38.9
			3	35.4
185 - 3	65.0	34.9	2	33.3
			3	27.3
175 - 3	100	64.0	1	68.2
			2	57.7
			3	54.1
175 - 4	88.6	52.3	2	47.1
			3	43.2

Hot water washing: 120°C/20min→90°C/10min(1%Pulp cons.)→Screening
(3 stages) (6 stages)

Methanol extraction: Soxhlet extraction→Defiberization→Screening

Cresol extraction: 150°C/60min(Liq. to Wood ratio;10/1,100%cresol)
→Hot water washing →Screening

* Extraction for 3 hrs after defiberization.

抽出効果があり、多段抽出するとカップー価は更に低下した。

抽出段の紙質に及ぼす影響についても検討したが、紙力の低下は認められない。従って蒸解によるリグニンの低分子化を必要最小限にとどめ、リグニン抽出段を導入してパルプ中の分解リグニンを完全に除去することにより、同一カップー価で比較して従来法よりも高収率、高紙質のパルプが得られる可能性がある。

6. 4 蒸解および洗浄工程のマスフロー

第3章で検討した蒸解条件の検討および本章におけるパルプの洗浄に関する研究結果に基づいて、蒸解とそれに続く洗浄の物質収支を定めた。

パルプ中のリグニン成分の除去を考慮して、蒸解工程を回分式の蒸解釜の並列として、各蒸解釜に於て蒸解・抽出・洗浄をサイクルする方式とした。K Pに於けるR D H (Rader Displacement Heating) システム^{18, 63)}を適用することで、蒸解に続く抽出、熱水洗浄が実際的になろう。Fig. 6. 21にブナのソルボリシスパルプ化(SOLP)の蒸解および洗浄プロセスのマスフローを示した。この蒸解・洗浄を中心とした物質収支については、これまでの蒸解・洗浄工程に関する実験結果から次の様に計算した。

6.4.1 蒸解工程と一次洗浄工程

水分37.5%のブナチップ1,000 (ton/day) を液固比4/1 (リットル/kgチップ)、反応温度185℃、反応時間120分の条件で蒸解する。得られるチップ形状を保ったパルプのカップー価は80ポイント前後である。このパルプを新しい蒸解薬液(白液)を用いて、150℃でパルプ中の残留リグニンを抽出することにより、カップー価40ポイントのパルプが得られる。残留リグニンの抽出は蒸解反応に用いた反応釜内で蒸解後の薬液(黒液)を除去した後、白液を送液することにより行なうことができる。さらにリグニンを抽出した薬液(黒液)を除去した後に、二次洗浄であるデイフューザーからの洗浄排水を供給して、パルプを洗浄する。洗浄温度は120℃

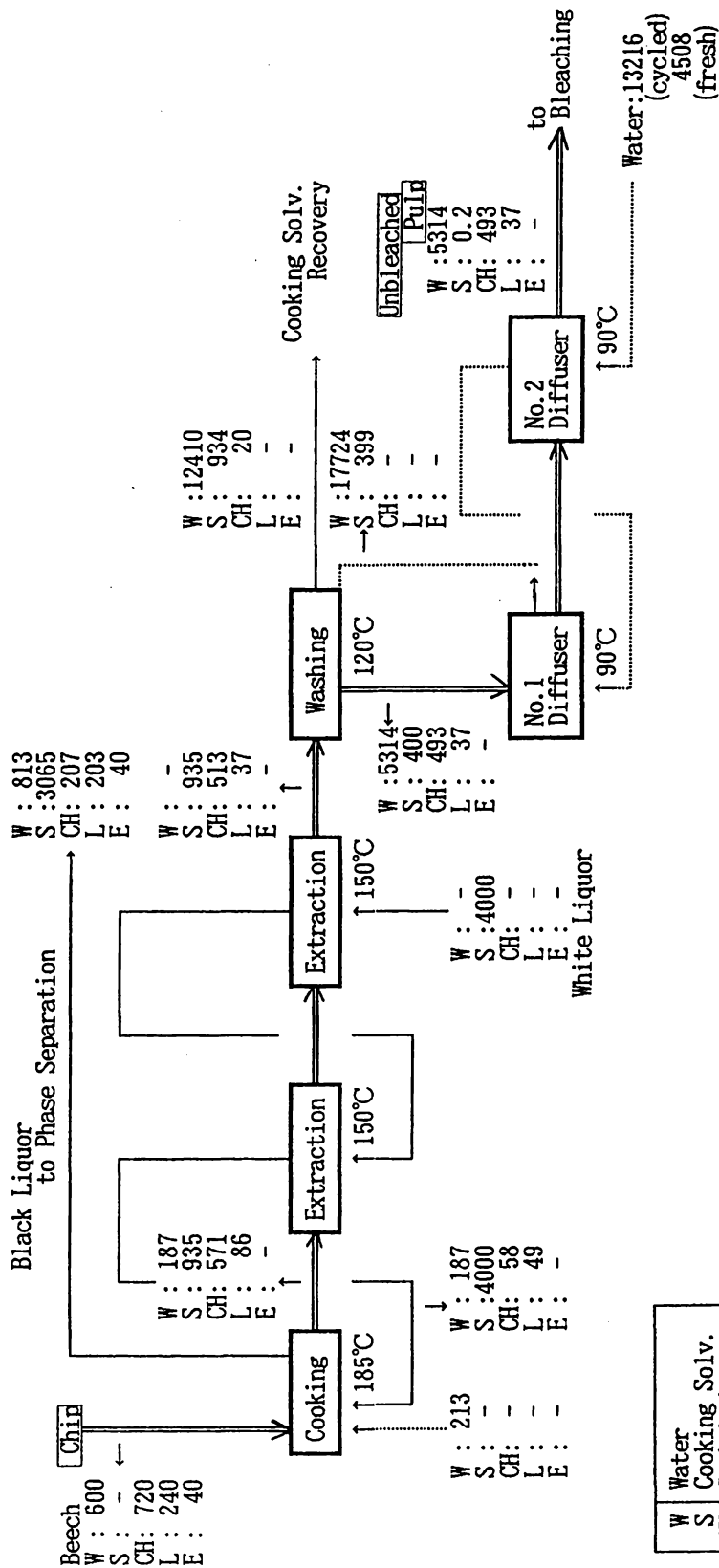


Fig. 6.21 Flow diagram of pulping and pulp washing process for solvolysis pulping for beech.

として、炭水化物の劣化をさける。洗浄液量は二次洗浄における希釈係数(D.F.)と黒液の置換度(D.R.)により決定されるが、このフローでは二次洗浄の排液の全量を一次洗浄液とした。

一次洗浄の限界は120℃のクレゾールの溶解度である8%であるが、ここでは洗浄液濃度と、パルプ中の蒸解薬液(黒液)量とパルプに伴われる随伴水により計算される黒液濃度とが同じ7%になるように収支をたてた。Fig. 6.13に示される C_t/C_i は0.44となり、洗浄液が向流に接触することを考慮すれば、実際にはこれ以上の洗浄効率になると思われる。

この結果蒸解工程および一次洗浄工程を経たパルプは、パルプ収率53%、パルプ濃度(Pulp Consistency) 8.5%、黒液量0.75 (kg/kg Pulp) の状態で二次洗浄工程へ移送される。

6.4.2 二次洗浄工程(ディフューザー洗浄)

二次洗浄ではパルプ中の黒液量をどの程度まで除去するかにより、洗浄液量が変わる。この工程ではパルプ中のクレゾール類をメタノールにより抽出して、ガスクロマトグラフィーを用いて検出定量することが可能である、絶乾パルプ1トンの(BDT Pulp) 当たり0.35kgの黒液量まで洗浄することを想定している。

Fig. 6.22に二次洗浄工程へ流入するパルプ中の黒液量が、0.35 (kg/BDT Pulp) まで除去されるために必要な洗浄液量を希釈係数(D.F.)として縦軸に、流入黒液量(%対パルプ)を横軸にとって、ディフューザーの段階数をパラメーターとして計算結果を示した。実験結果に基づいて、式(6.7)、(6.8)から求められた図である。これによれば0.75 (kg/kg Pulp) (75%対パルプ) の黒液量を2段階のディフューザーで除去するのに必要な洗浄液の希釈係数(D.F.)は約 23 (m^3 /BDT Pulp) である。1000 (ton/day) のブナチップからカッパー価 40 ㍊イトのパルプを 530 (ton/day) 得るために必要な洗浄水量は約 17,700 (ton/day) (風乾パルプ1トン当たり $30m^3$) ということになる。第2章のFig. 2.2に示したKPの洗浄工程では風乾

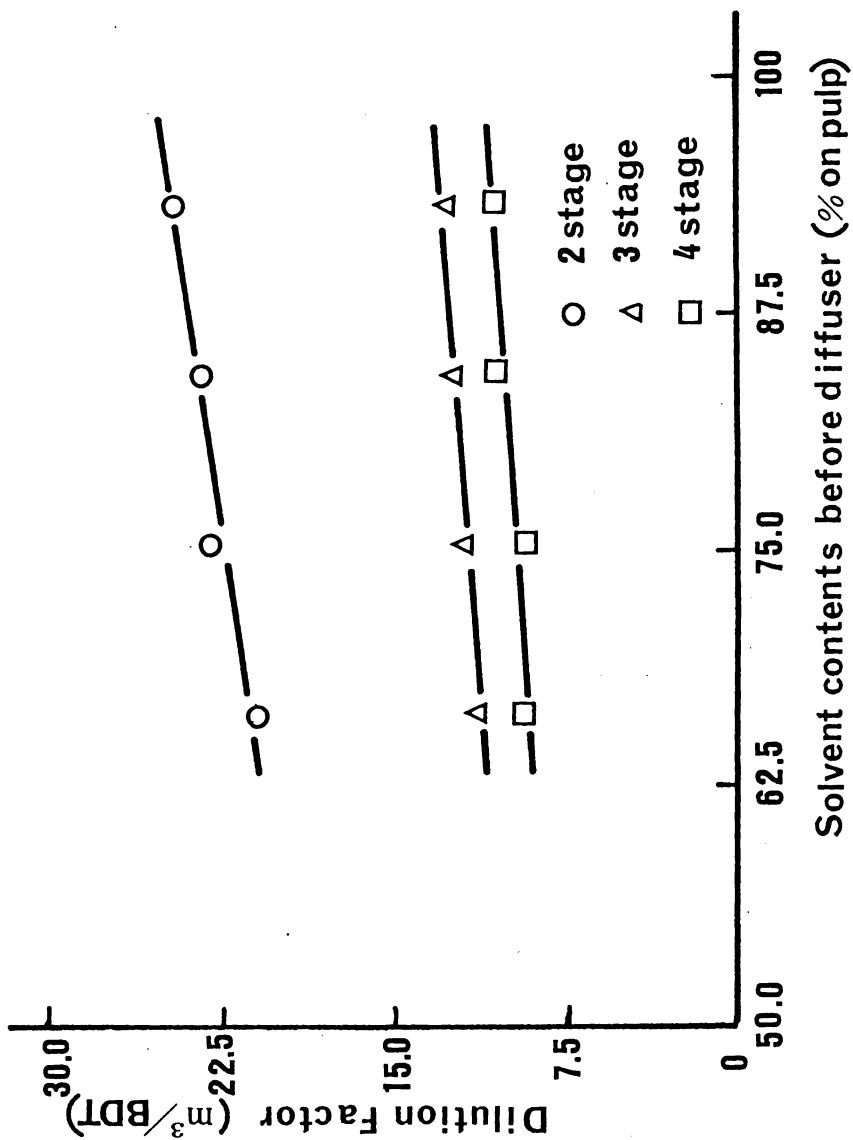


Fig. 6.22 Dilution factor required to remove cooking solvent, which was carried over from primary washing process, at secondary washing process till the content of cooking solvent of 0.35 kg/ADTPulp.

パルプ1トン当たり 10m^3 (D.F. =4.4) の洗浄水が必要であるのに比べると、ソルボリシスパルプ化においては、3倍量の洗浄水が必要とされる。

二次洗浄の黒液の除去効率だけで考えるなら、Fig. 6.22に示される通りディフューザーを3段階にすることによって、洗浄液のD.F.を $14(\text{m}^3/\text{BDT Pulp})$ と下げることが可能である。この場合には洗浄液として風乾パルプ1トン当たり 24m^3 の水が必要であり、2段階の場合に較べて洗浄水量を20%低減することができる。しかし一次洗浄に供給される洗浄液量が低下することにより、黒液の除去率が下がり、ディフューザーに供給されるパルプ中の黒液濃度が50%以上も増加することになって、それほど極端には洗浄水量を減らすことはできない。

本章の結言

パルプの洗浄は蒸解後のパルプ中の溶媒濃度と洗浄液の溶媒濃度との差を推進力とする拡散現象であるにとらえ、チップ形状を保ったパルプからの溶媒の拡散係数を求めた。拡散係数は温度依存性があるため、蒸解後のパルプが洗浄液と接触する事による温度変化を計算した。

パルプ洗浄に関するシミュレーション結果から、変数として洗浄水量、洗浄水の溶媒濃度、洗浄水温度を取り上げ、実験装置を組み一次洗浄の洗浄効率に関するデータを得た。更に二次洗浄として、パルプを解繊後パルプマットに洗浄水を通過させて、一次洗浄と同様な変数について洗浄効率を実験的に求めた。

洗浄工程に関する実験的確認からリグニンの洗浄は熱水では限界がある事がわかった。蒸解工程の最終に新しい蒸解液を向流的に循環させることにより、洗浄工程に持ち込まれるリグニンを除去することができる。

洗浄に関する基礎的な検討結果から、蒸解および洗浄工程の物質収支を計算し、漂白工程へ移送することができるパルプを得るのに必要な洗浄液の水量および蒸解薬液を回収する工程への物質量を決定した。

第7章 ソルボリシスパルプ化プロセス の工学的検討

はじめに

木材成分の約半分を燃焼させ、電力や蒸気として回収し、併せて蒸解薬剤である無機アルカリを回収している現行のK P法に、プロセスとしての改善の余地は無いのだろうかという問題提起からソルボリシスパルプ化法の研究が始まった。すなわち燃焼によりエネルギーを得る代わりに、その有機物を物質として分離し利用可能であれば、木材資源の高度利用を促す木材精製プロセスが実現するからである。^{37, 64)}

ソルボリシスパルプ化法の目指すところは、取り出した有機物を分解してパルプ化に必要な薬剤を補給し、さらに化学薬品原料として活用するというパルプ工業と化学工業とにおいて、木材資源のより完全な利用を行なうものである。このような観点から、これまでパルプ生産を中心として、木材資源の総合利用を目指して、種々の要素研究が行われてきた。すなわちクレゾールを蒸解薬液とする蒸解条件の検討^{48, 65, 66)}、ソルボリシスパルプの洗浄^{67, 68)}、ソルボリシスパルプの漂白⁵³⁾、さらには分離されたリグニンの水添分解⁶⁹⁾、熱分解⁴⁷⁾、排水処理に関する研究⁷⁰⁾、リグニンから得られると想定される物質の工業的利用に関する検討⁷¹⁾等である。本論文でも第3章で蒸解条件の検討、第4、5章で脱リグニン反応の進行速度を炭水化物の分解速度よりも相対的に大きくさせる蒸解条件に関する検討、第6章でソルボリシスパルプの洗浄に関する検討として研究成果を記述した。

本章では、前章で示した蒸解とパルプ洗浄工程に関するマスフローに、蒸解薬液の回収工程およびリグニンの分解に関する研究結果をまとめて、ソルボリシス

パルプ製造プロセスを構築し、全体の物質収支を検討した上で、当プロセスがK Pプロセスに替るパルプ化プロセスとなりうるかという観点から評価した。

7. 1 プロセス設計条件とブロックフロー

蒸解・洗浄を中心としたこれまでの各要素技術に関する研究から、各工程に関する物質収支を基にして全体プロセスのフローについて検討した。それに先だってプロセスを次のように設定した。

(1) 生産能力	；パルプ	530 ton/day
	(カッパー価:40 [*] イト)	
(2) 原料供給量	；チップ	1,000 (水分 600)
(3) 蒸解溶媒量	；溶 媒	4,000
(4) 洗 浄 水	；(含循環水)	17,724
*1：ブナチップ組成		
	・炭水化物	720
	・リグニン	240
	・その他	40
*2：混合溶媒組成		
	・フェノール	1,040
	・クレゾール	2,760
	・キシレノール	80
	・エチルフェノール	80
	・プロピルフェノール	40

Fig.7.1はソルボリシスパルプ化の各工程を経たストリームの物質収支を表したブロックフローである。図中に示される数値の単位は ton/day である。

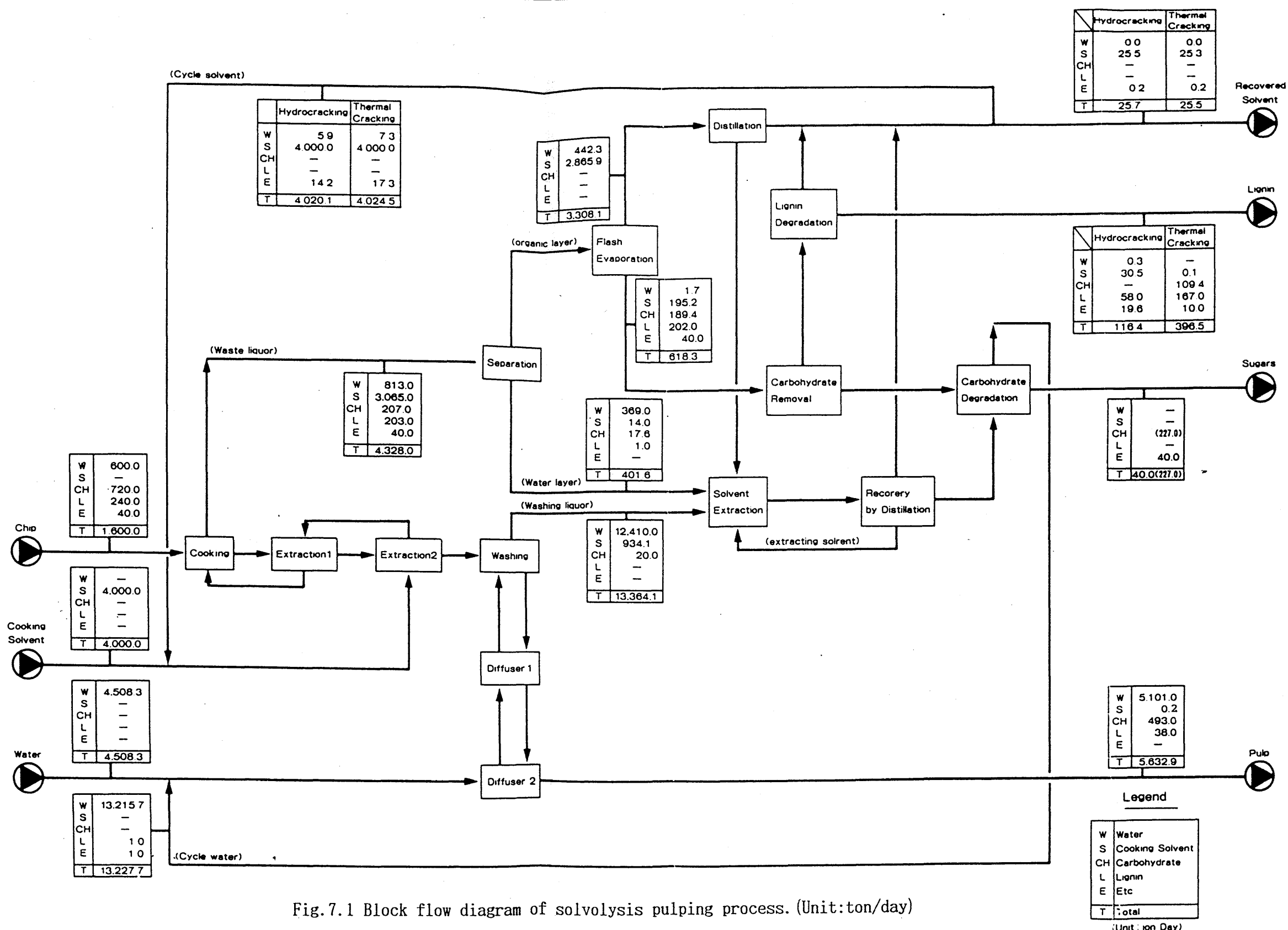


Fig.7.1 Block flow diagram of solvolysis pulping process. (Unit:ton/day)

7. 2 各プロセスの概要

7.2.1 蒸解工程

蒸解釜は回分式の反応器を用いて、蒸解反応・蒸解薬液（黒液）抜き・抽出ー1・抽出ー2・熱水洗浄を繰り返す。本プロセスではこのサイクルを4本の蒸解釜で行う。反応は蒸解温度を185℃として、120分間の滞留時間とする。蒸解廃液である黒液は熱交換後、相分離工程へ送液する。蒸解後のバルブはカップー価80ポイントであり、さらに蒸解薬液に溶解可能なリグニンを除去する目的で抽出を向流2段で行う。そのために新しい蒸解薬液（白液）を2段目に供給して抽出を行い、その排液によって蒸解直後のバルブと接触させて1段目の抽出を行う。抽出段の温度は150℃以下とし炭水化物の分解を防ぐ。抽出工程を経たバルブは120℃程度の熱水により黒液を除去してから、二次洗浄工程へと送られる。

従って原料である木材チップは一本の蒸解釜内で蒸解反応、抽出ー1、抽出ー2、熱水洗浄を経る。4本の蒸解釜の操業周期を管理することによって、連続的にバルブの生産が可能になる。（第6章6.4.1項に詳細を示した）

7.2.2 二次洗浄工程

蒸解釜内でリグニン抽出および蒸解薬液（黒液）を除去したバルブは、8～9%のバルブ濃度 (Pulp Consistency) でデифューザー底部より入る。通常のデифューザー洗浄により黒液は分離される。デифューザー洗浄排液は釜内での黒液除去のために使用された後、MIBKによる蒸解薬液の回収工程へと送られる。このプロセスで使用される洗浄液は蒸解溶媒を回収する工程である抽出によって分離された抽残相を当てる。（第6章6.4.2項に詳細を示した）

7.2.3 黒液中の蒸解薬液回収工程

1) 有機相蒸留

蒸解工程からの黒液を相分離工程で有機相と水相の2相に分離させる。このとき軽質分として分離されるのは、糖（炭水化物）類を含み水分を主体とする水相であり、さらに抽出工程へと送られる。また、重質分としては単環フェノール類の蒸解薬液に富む有機相が分離され、これはフラッシュ蒸発により更に気液に分離される。フラッシュにより分離された気相は、蒸解薬液が主体で（約87wt%）、若干の水蒸気を含むが、これを凝縮、熱回収後、減圧下で運転される溶媒回収塔に供給し蒸留を行う。回収された蒸解薬液は循環利用される。蒸留塔の塔頂部からは少量の蒸解薬液を含む水分が分離され、軽質分の水相と共に後述の抽出工程へ送られる。一方フラッシュドラムより分離されたリグニンを多く含む液相は後述のリグニン分解工程へ送られる。

2) 抽出

ここでは前述の蒸留塔の塔頂からの水分主体の液相と相分離工程からの軽質分の水相、および洗浄液中に溶存する蒸解薬液を回収するための抽出操作を行う。プロセスフローとして、前述の有機相蒸留の際の塔頂部からの水分と相分離工程の水相とを合流させて蒸解薬液（4.7wt%）を抽出する系列とパルプの洗浄液から蒸解薬液（7.0wt%）を抽出する系列とを並列となっている。

抽剤としてはメチルイソブチルケトン（MIBK）を用い、抽剤比は重量ベースで1とした。両系列とも液相は30℃迄冷却されて抽出塔へ供給される。ここでは塔底部からMIBKが供給され蒸解薬液の抽出が行われる。抽出相・抽残相はそれぞれ蒸留によりMIBKを回収し、抽剤として再利用される。回収された溶存溶媒は蒸解薬液として再利用され、抽残相の水は洗浄水としてデイフューザー工程に供給される。

3) リグニン分解

（I）水素化分解法

相分離工程の重質分より炭水化物を分離したのち、リグニン液相を昇圧ポンプおよび加熱炉によって反応条件まで加圧・昇温する。分解反応は圧力100

kgf/cm²、温度450℃で約10時間行った。

反応器内では原料中の蒸解薬液およびリグニンの水素化分解により生成したリグニン構成単位の一部である単環芳香属類が気化するが、これらはロータリーバルブを通して連続的に器外に抜き出される。未分解リグニンや重質の分解生成油は反応器より抜き出された後、大部分は入り口に戻される。

塔底部より分離された分解成分は、分解物蒸留塔に供給され液相としてベンゼン類および単環のフェノール類を分離して、プロセスに必要な成分は蒸解薬液として再利用される。気相は水素製造設備へ循環される。水素ガスの製造は炭化水素のスチーム・リフォーミングによる水素製造ならびにモルキュラー・シーブによる炭酸ガスの吸着分離を利用する。このプロセスは既に工業化されているものである。

(Ⅱ) 熱分解法

熱分解法では分解されたリグニンの分解生成物が再び縮合するのを防止するため反応抽剤としてピフェニールを用いる。反応抽剤とリグニン相の混合比は重量比で1:1とした。

フラッシュドラムより分離されたリグニン液相に反応抽剤としてピフェニールを添加し、昇圧ポンプで約23 kgf/cm²まで昇圧する。これを熱分解炉中で330℃に加熱して約1時間滞留後に抜き出す。減圧と断熱フラッシュを繰り返して気液分離を行い、液相は加熱後更に断熱フラッシュを行う。最終的に残された液相は未分解リグニンと高沸点の分解物であり、これは流動性を保つ程度に熱回収した後、未分解リグニンとして回収される。

フラッシュドラムで発生した気体はピフェニールを分離した後、蒸解薬液として再利用される。

Fig. 7.2は溶媒回収工程に水素化分解を組み込んだ場合、Fig. 7.3は熱分解を組み込んだ場合のプロセスフロー図である。

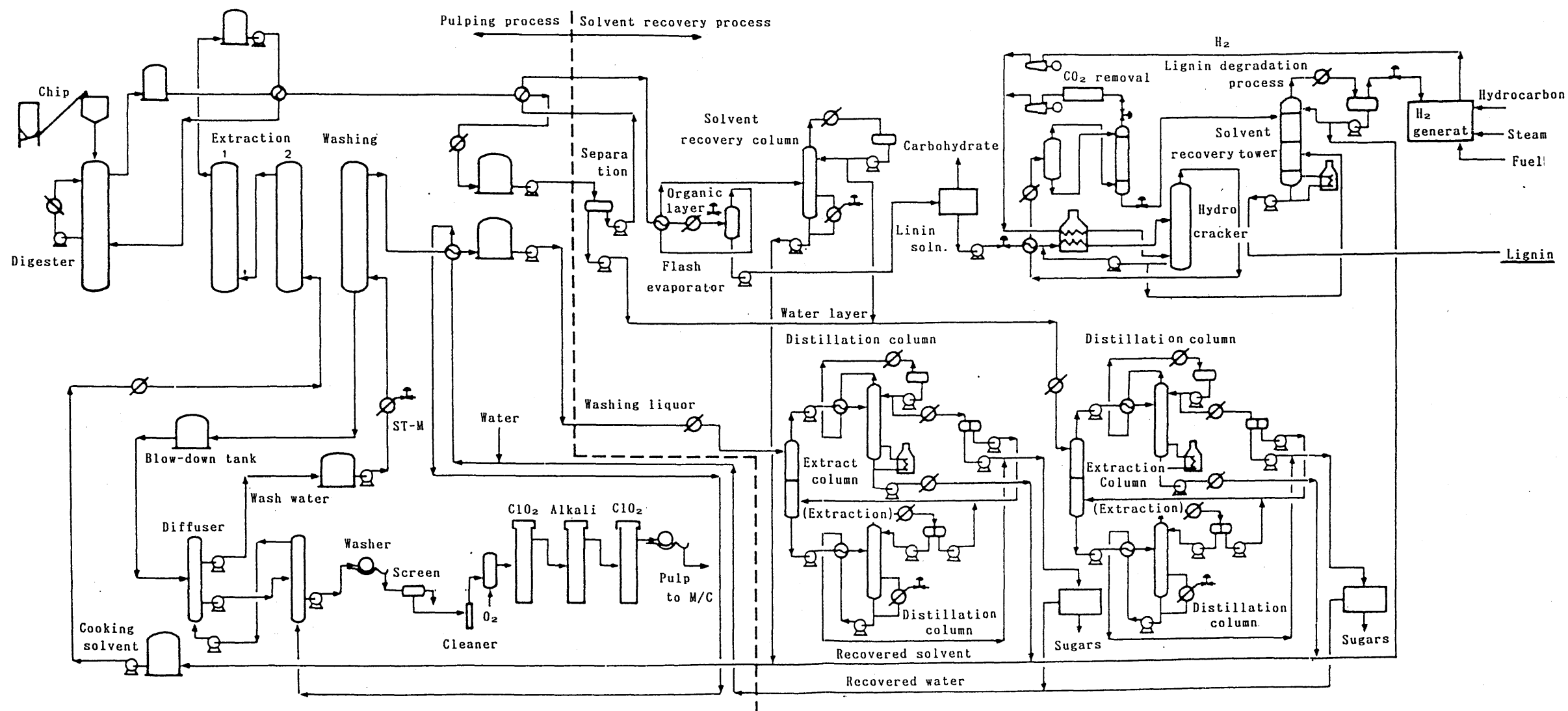


Fig.7.2 Flow diagram of solvolysis pulping followed by hydrocracking
for degradation of lignin.

7. 3 プロセスのエネルギー収支

ソルボリシスパルプ化プラント（漂白工程を除く）における工程別の必要熱量 (GJ/ADTPulp) をまとめるとTable 7.1のようになる。各ストリーム中の物質の状態に応じて、計算された熱量から、エネルギーの形態毎にまとめた表である。一次洗浄を含めたパルプ化工程、蒸解薬液回収工程については蒸解黒液の相分離からの水相とパルプ洗浄液との2系列、リグニン分解工程については熱分解と水添分解のそれぞれに必要とされる電力、蒸気、燃料を示している。

パルプ化を含めた化学反応によるリグニン成分の分解に要するエネルギーに比べて、蒸解薬液を回収する工程でのエネルギー消費率が高いことがわかる。水添分解プロセスを装備したソルボリシスパルプ化を想定すれば、全消費エネルギーの83%が蒸解薬液の回収に費やされる。第6章の6. 4項で示したように、黒液をパルプから除去する洗浄工程で必要とされる水量は、風乾パルプ1ト(1ADT Pulp) 当り 30m^3 となりKPの場合の3倍量を要する。この水量を蒸留するために必要なエネルギーが、全プロセスの必要エネルギーの80%以上を占めていることになる。

プラント全体の熱量としてまとめたのがTable 7.2である。KPプロセスと比較するため水添分解の工程を装備したソルボリシスパルプ化工程で副産するフェノール類、糖類およびリグニン分を系外に分離し、計算された必要エネルギーを投入エネルギーとして風乾パルプ1トン当りについて示すとFig.7.4の様になる。KP法では木材成分の約半分を燃焼エネルギーとして活用していることから、物質を燃焼熱として換算すると、この図からパルプ生産量1ADT当りの消費エネルギーは28.9GJ/ADTPulp と計算される。

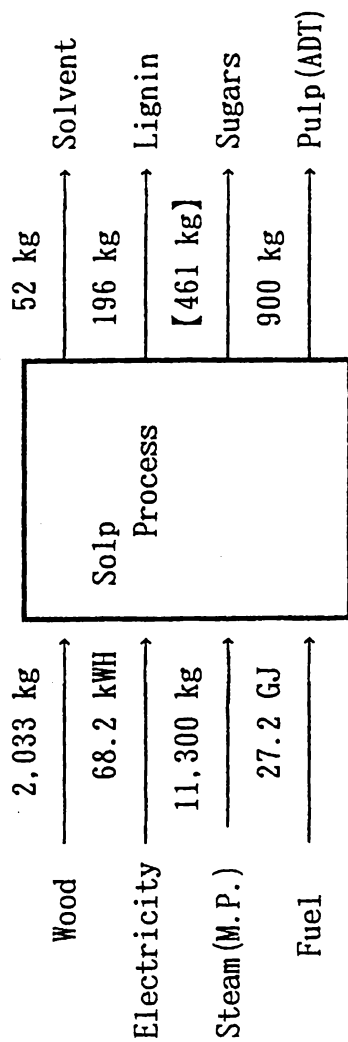
KP法プロセスにおいて同様の計算からは、消費エネルギーは28.5 GJ/ADTPulpといわれており、ソルボリシスパルプ化法の消費エネルギーはKP法と殆ど同じと言える。しかしソルボリシスパルプ化法におけるエネルギー消費の大きい工程は蒸解薬液の回収工程におけるMIBK蒸留工程であり抽剤比を下げ

Table 7.1 Energy required for each unit in solvolysis pulping process.

	(GJ/ADTPuIp)		
	Electricity	Steam	Fuel
Pulping Process	0.088	5.23	---
Solvent recovery Process			
Waste Liquor Treat.	0.017	4.81	1.46
Washing Liquor Treat.	0.054	11.88	23.40
Lignin Degradation Process			
Thermal Cracking	0.012	----	0.94
Hydrocracking	0.088	0.50	2.44

Table 7.2 Total energy required for solvolysis pulping process.

	Electricity (GJ/ADTPulp) [] : kWh/ADTPulp []	Steam (GJ/ADTPulp) [] : Ton/ADTPulp	Fuel (GJ/ADTPulp)	Total (GJ/ADTPulp)
Thermal				
Cracking	0.17 [47.2]	21.8 [11.2]	25.9	47.9
Hydrocracking	0.25 [68.2]	22.4 [11.5]	27.2	49.9



(cf. Fig.2.4)

Fig.7.4 Total material balance of solvolysis pulping process.

ることでエネルギー消費量は低減される。M I B Kの分配係数が非常に大きい
ため、抽剤比を下げることは特に問題はないが、仮に想定計算の〈1 : 1〉から
〈1 : 0.5〉にすると本プロセスに於ける消費エネルギーは約20.1 GJ/ADT
Pulp となり約30%低減される。蒸解薬液回収のための抽剤蒸留を含めた抽出
工程の実証プラント程度の規模での確認が必要とされる。さらにK Pプロセスと
のエクセルギー効率を比較するため、熱収支を伴ったプロセスの操業状態での物
質収支が望まれる。

本章の結言

実験室規模のデータに基づいてソルボリシスパルプ化プロセスの概念設計を
行った。この概念設計からは、当初に想定した木材成分の高度利用というソルボ
リシスパルプ化プロセスのクラフトパルプ化プロセスに対する優位性が実証され
たこと、それを実現するための技術的な問題点がある程度定量的になったことか
ら、可能性に明りが見えたところといえよう。

すなわちソルボリシスパルプ化プロセスでは風乾パルプ1トン(1 ADTPulp)を
生産し、単糖として約460 kg、リグニンを約200 kg、蒸解薬液として使用可
能な単環フェノール系溶媒を約50 kg併産することが可能である。これはパルプ
工業と化学工業とが木材資源を原料として共存できるかという疑問に対応し得る
プロセスであると思われる。

今後さらに研究を要するプロセスの問題点は、プロセス全体の消費エネルギー
の約80%が、循環利用する蒸解薬液の回収エネルギーであること、およびプラ
ントの運転に必要とされるエネルギー面で、K P法に対して不利な事であろう。
これを補うためパルプ以外の副産物を売却し、その利益をエネルギーコストとし
て充当すべきであると考え。具体的には副産物の主要な成分であるリグニンの
用途に関する基礎的な研究開発が望まれる。それによってはじめて木材資源の高
度利用とパルプ生産とが共存できる事になろう。

フェノール系溶媒のうち特にクレゾールを抽剤として、木質成分中のリグニンを分解・抽出するパルプ化法に関する研究結果を述べてきた。パルプ成分であるセルロース以外の木材成分を分離するパルプ化プロセスの構築は可能である。

オルガノソルブパルプ化の長所として言われてきたように、蒸解溶媒の回収のために溶出成分を分離することから、リグニンや炭水化物を固体として単離可能であり、これは化学原料として大きな魅力となる。加えてK P法の弱点として硫黄化合物の放出が挙げられるが、ソルボリシスパルプ化法はサルファーフリーである。さらにパルプ生産の規模がK P法の場合に較べてかなり小さくてよいことは特筆すべきであろう。広大な国土を持つ経済発展途上国やそれほどのパルプ需要のない段階の国では1日当り50トンから100トン前後の規模のパルプ生産工場を各地にあるいは時をおいて設置していくと思われる。初期投資のコストパフォーマンスとしてソルボリシスパルプ化法はK P法よりも適切と言える。⁷²⁾

この種の研究では、実験室レベルのデータの集積とはいえ、プロセス全体の物質収支・熱収支までも検討が可能になったことはわが国では例がない。パルプ化法として現在主流のK P法が既に完成されたプロセスであるというのが内外を問わず大方の意見であろう。そうした環境の中でもこの様なパルプ化法に目を向けるのは資源問題を見据えた木材成分の高度利用という点に優位性を認めるからである。

しかしソルボリシスパルプ化プロセスを俯瞰できるようになって、いくつかの問題点が挙げられる。一つは樹種によって蒸解性に適・不適があるということである。現行の針葉樹・広葉樹の区別だけでなく、脱リグニン適性の悪い樹種があり、可能であれば単一樹種蒸解が好ましい。第二には溶媒の気化による環境への影響である。フェノール系溶媒の悪影響については言うまでもない。パルプ化の場合完全クローズド化システムの困難なことはいくつかの例により知られている。

バルブ洗浄により、溶媒とバルブを完全に分離することは非常に難しい。確かに有効数字の上からはバルブから溶媒が除去されたように見えるが、完全分離するための技術的ブレークスルーが望まれる。これらの問題は本方法に限らず、オルガノソルブバルブ化法全てに共通している。

第三に木材成分を分解・抽出するために使用したフェノール系蒸解溶媒の回収に多大なエネルギーを必要とすることが明かとなった点である。原因は蒸解後のバルブから蒸解薬液を分離する洗浄工程で使用される水量がK Pの場合の3倍を要し、その中に溶存する蒸解溶媒を回収する蒸留工程にある。蒸留工程で必要とされる熱量を生産バルブ1ト当たりで比較すると、K Pプロセスにおける回収ボイラーに投入される有機物の燃烧熱に相当し、プロセス全体の必要熱量の80%を超える。このような消費エネルギーに関しては当初想定することができなかった。

第四に単離すべき木材成分のうち炭水化物が蒸解薬液中でかなり変質していると思われる点である。当初の想定では炭水化物は蒸解黒液の水相中に存在すると見られていた。実際には蒸解黒液の有機相にも溶解しており、リグニン分解工程ではチャーとなって妨害の原因となった。

ソルボリシスバルブ化プロセスが今後実用化されるためには、バルブ洗浄工程の使用水量を低減するか、洗浄水中の蒸解薬液を低エネルギーで回収可能なプロセスへ転換することが必要である。また炭水化物の分離に関しては概念的な変換が必要と思われる。本論文の第4、5章に示したように、炭水化物収率をできるだけ上げる脱リグニン反応条件を探索し、洗浄後に必要成分として分別する⁷³⁾ことも考えられる。

しかし単離されたリグニンや炭水化物の化学原料としての用途を定め、付加価値を上げることが、このプロセスを実用プラントとするために必要な技術である。当面の目標は単離したリグニン・炭水化物をエネルギー源である重油よりも高い経済価値を持った物質に転換することである。木材化学のみならず、触媒開発を含めた工業化学など広い分野からのアプローチが必要とされる。⁷⁴⁾

引用文献

- 1) Casey, J. P. :Tappi Jour. (1) 155-156 (1983)
- 2) Marton, J. :Lignins CHAPTER 16 (John Wiley and sons Inc.1971)
- 3) 小島、青井、土屋、長沢、小宮山、井上:化学工学論文集12 (5) 550-556 (1986)
- 4) 坂田功:工業化学雑誌 66 499 (1963)
- 5) Kerr, A. J. :Appita 24 (3) 180 (1970)
- 6) Lemon, S., A. Teder:Svenssk Papperstidn 76 407 (1973)
- 7) AkhTaruzzman, A. F. M., N. E. Virkola:Papperi ja Puu 62 15 (1980)
- 8) Vroom, K. E. :Pulp and Paper Magazine, Canada 58 228 (1957)
- 9) Carrol, C. W. :Tappi 43 573 (1960)
- 10) Kleinert, T. N. :Tappi 49 (2) 53, 126 (1966)
- 11) 小島、土屋、小宮山、井上、乙竹:化学工学 45 (9) 38 (1981)
- 12) 久保、吉岡、玉生、上埜:紙^ハ技協誌 37 (12) 53 (1983)
- 13) 小島、青井、土屋、長沢:紙^ハ技協誌 38 (12) 63 (1984)
- 14) 野村芳禾:紙^ハ技協誌 34 (1) 50-55 (1980)
- 15) Blain, T. J., H. H. Holton:Pulp and Paper Canada 84 (6) T124-T128 (1983)
- 16) Eachus, S. W. :Tappi Jour. (2) 85-88 (1983)
- 17) Wong, A. :Pulp and Paper International (1) 55-59 (1981)
- 18) Grant, R. S. :Tappi Engineering Conf. (San Francisco) Proc. No. 1 65-70 (1982)
- 19) Schneider, J. H. :Tappi Pulping Conf. (San Francisco) Proc. No. 1 139-140
(1984)
- 20) Sjodin, L. T. :Tappi Pulping Conf. (San Francisco) Proc. No. 1 141 (1984)
- 21) Kaiser, M., R. Pitre:Tappi Jour. (10) 45-48 (1986)
- 22) Orgill, B., L. Nasmann:Appita 39 No. 4 (7) 310-312 (1986)
- 23) 奈倉道博:紙^ハ技協誌 37 (4) 10-16 (1983)
- 24) Paper 8 (11) 4 (1982)

- 25) Alabama Univ.: Prepared for National Science Foundation, Washington, DC.
(Chemicals from wood by organic solvent delignification.)
- 26) McGee, J. K. . G. C. April: Chemical Engineering Comm. 19 49-56 (1982)
- 27) Johanson, A. , Olli Aalton, P. Ylinen: Biomass 13 45-65 (1987)
- 28) Kleinert, T. N. : Tappi 57 (8) 99-102 (1974)
- 29) European Patent 90,969, United States Patent 4,496,426 (MD-Organocell)
- 30) Paszner, L. , N. C. Behera: Holzforschung 39 51-61 (1985)
- 31) Alcohol Pulping and Recovery Process (Biological Energy Corporation),
(1984)
- 32) Faass, G. S. , J. D. Muzzy, R. S. Roberts and M. A. Bonnano:
AIChE Annual Meeting (Sanfransisco), Proc. C5-C14, D1-D14, E1-E8 (1984)
- 33) 特開昭57-51889 (ハテル・メモリアル・インスティテュート)
- 34) Sakakibara, A. , Y. Edashige, Y. Sano, H. Takeyama: Holzforschung 38 159-165
(1984)
- 35) Young, R. A. et al. : International Sympo. on Wood and Pulping Chemistry
Proc. p169, Vancouver, Canada (1985)
- 36) Nimz, H. H. and R. Casten: International Sympo. on Wood and
Pulping Chemistry, Proc. p265, Vancouver Canada (1985)
- 37) 荒木 廣: 紙ハルブ 技術タイムス (10) 1-4 (1986)
- 38) Sakakibara, A. , Y. Edashige, Y. Sano and H. Takeyama:
International Symposium on Wood and Pulping Chemistry (Tsukuba, 1983)
Proc. vol. 3, 44-49
- 39) 榊原彰、枝重有祐、植松敏夫、武山浩武: 紙ハ 技協誌 37 (4) 343-348 (1983)
- 40) 城塚正、須藤雅夫: エネルギー化学工学 (昭晃堂)
- 41) 信澤寅男: エクセルギー入門 (オーム社)
- 42) 亀山秀雄、吉田邦夫: 化学工学 43 (7) 390-393 (1979)

- 43) 田中政人：燃料及び燃焼 44 (10) 43-57, (11) 35-53, (12) 47-61 (1977)
- 44) Frederick Jr., W. J., et. al.: AIChE Symposium series 81 (246) 1-8 (1985)
- 45) 小宮山宏：1985年(株)日本紙バルブ研究所創立記念講演 (筑波)
- 46) Myerly, R. C., et. al.: Chemtech. 186-192 (1981)
- 47) 相良 紘他 日揮(株) 内部資料
- 48) 高木 均、若井 誠、荒木 廣、川端治彦：紙ハ 技協誌 43 (11) 101-108 (1989)
- 49) 中戸莞二編著：“木材工学” (養賢堂) 1985
- 50) Browning, B. L.: “The Chemistry of Wood” (Interscience Publishers) 1963
- 51) 中野準三他：“木材化学” (ユニ出版株式会社) 1983
- 52) Isemberg, I. H.: Pulp Woods of United States and Canada
(International Paper Chemistry, 1951)
- 53) 高木均、可知省吾、川端治彦、P. Sandstrom: 紙ハ 技協誌 43 (12) 76-83 (1989)
- 54) Nimz, H.: Angew. Chem. (International Edition) 13 313 (1974)
- 55) Selvam, P. V. P., T. K. Ghose, P. Ghosh:
Process Biochemistry, May/June 13-15 (1983)
- 56) 井上、小宮山、土屋、青井、小島: Annual Report of Eng. Res. Inst. Fac.
of Eng. Univ. of Tokyo, 39 205 (1980)
- 57) Park, J. K., J. A. Philipps: Chemical Engineering Comm. 65 187-205 (1988)
- 58) Gierer, J.: Wood Sci. Technol. 19, 289 (1985)
- 59) Marton, J.: “Lignins”, Chapter 16, John Wiley and Sons Inc. (1971)
- 60) “化学便覧” 丸善 (1975)
- 61) Jost, W.: “Diffusion in Solids, Liquids, Gasses” P. 56
(Academic Press inc. Publishers, New York, 1952)
- 62) McKibbins, S. W.: Tappi 43 (10) 801-805 (1960)
- 63) Miller, J. T.: Tappi 63 (9) 65 (1980)
- 64) Aziz, S. and K. Sarkanen: Tappi Jour. (3) 169-175 (1989)

- 65) 佐野嘉拓:第30回パルプ・紙技術討論会 (1985)
- 66) Araki, H., H. Takagi, T. Aoyagi, H. Kawabata, S. Kachi and T. Nagasawa:
Tappi Pulping Conference Proc. 655-663 (1985)
- 67) 若井誠 他:第55回紙パルプ研究発表会 (1988)
- 68) 土屋寛 他:第56回紙パルプ研究発表会 (1989)
- 69) 佐野嘉拓、笹谷宜志:木材学会誌 32, 713-719 (1986)
- 70) 阪本礼一郎 他:㈱日本紙パルプ研究所内部資料
- 71) 重本匡史、伊藤和彦:紙パルプ技術協誌 44 (6) 56-58, (1989)
- 72) Coppen, J. J., J. A. Gibbs and E. R. Palmer:
Paper Technol. Ind. 29 (6) 298-299 (1988)
- 73) Nelison, M. J., F. Shafizadeh, S. Aziz and K. V. Sarkanen:
Biotechnology and Bioengineering, X X V 609-612 (1983)
- 74) 佐田榮三、浅岡宏 (編) :紙パルプ技術協誌 43 (8) 13-19, (1989)

《Appendix》

I 平行板 (Slab) 中からの拡散式の解⁶¹⁾

F i c k の第 2 法則を次のように変数分離法を用いて変形する。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{F i c k の式})$$

$C = X(x) \times T(t)$ とおいて、それぞれ偏微分すると

$$\frac{\partial C}{\partial t} = X \times T', \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = T \times X''$$

となる。この両式を使って F i c k の第 2 法則を記述すると次のように変形できる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad X \times T' = D \times T \times X''$$

$$\frac{T'}{T} = D \times \frac{X''}{X} \quad \text{ここで} \quad \frac{T'}{T} = -\lambda^2 D, \quad \frac{X''}{X} = -\lambda^2 \quad \text{とおけば}$$

$$T = \exp(-\lambda^2 D t), \quad X = A \sin \lambda x + B \cos \lambda x$$

を想定できる。

$$\left[\begin{array}{l} X' = \lambda A \cos \lambda x - \lambda B \sin \lambda x \\ X'' = -\lambda^2 A \sin \lambda x - \lambda^2 B \cos \lambda x \\ \quad = -\lambda^2 (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \\ \quad = -\lambda^2 X \end{array} \right]$$

従って $C = X(x) \times T(t)$

$$= (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \times \exp(-\lambda^2 D t) \quad \text{となる。}$$

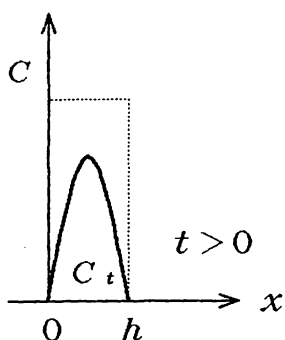
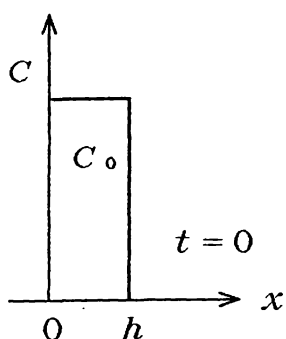
B. C. は $x=0, t>0$ の時 $C=0$:

$$B \cos \lambda x = 0 \quad \text{であるから} \quad B=0$$

$x=h, t>0$ の時 $C=0$:

$$A \sin \lambda x \times \exp(-\lambda^2 D t) = 0 \quad \text{であるから}$$

$$\lambda h = n \pi \quad \therefore \lambda = \frac{n \pi}{h}$$



Aは n に依存すると考えれば一般式は

$$C = \sum_n A_n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{h^2} \times D t\right) \times \sin\left(\frac{n \pi}{h} x\right)$$

B. C. として $t=0$, $0 < x < h$ の時 $C=C_0$:

$$C_0 = \sum_n A_n \sin\left(\frac{n \pi}{h} x\right) \quad \text{で } A_n \text{ を決定できる。}$$

$$\psi(x) = \sum_n A_n \sin\left(\frac{n \pi}{h} x\right) \quad \text{とおけば}$$

$$\psi(x) \sin\left(\frac{m \pi}{h} x\right) = \sum_n A_n \sin\left(\frac{n \pi}{h} x\right) \times \sin\left(\frac{m \pi}{h} x\right)$$

$x(0, h)$ の範囲で辺々積分すると

$$\begin{aligned} & \int_0^h \psi(x) \sin\left(\frac{m \pi}{h} x\right) dx \\ &= \int_0^h \sum_n A_n \sin\left(\frac{n \pi}{h} x\right) \sin\left(\frac{m \pi}{h} x\right) dx \\ &= \int_0^h A_m \sin^2\left(\frac{m \pi}{h} x\right) dx \\ &= A_m \left[\frac{x}{2} - \frac{h}{4 m \pi} \sin\left(\frac{2 m \pi}{h} x\right) \right]_0^h \\ &= A_m \frac{h}{2} \\ \therefore A_n &= \frac{2}{h} \int_0^h \psi(x) \sin\left(\frac{n \pi}{h} x\right) dx \end{aligned}$$

初期条件として $\psi(x) = C_0$ であるから

$$A_n = \frac{2 C_0}{h} \int_0^h \sin\left(\frac{n \pi}{h} x\right) dx$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2C_0}{h} \left[-\frac{h}{n\pi} \cos\left(\frac{n\pi}{h}x\right) \right]_0^h \\ &= \frac{2C_0}{n\pi} \{1 - \cos(n\pi)\} \end{aligned}$$

従って
$$\begin{cases} A_{2\nu} = 0 \\ A_{2\nu+1} = \frac{4C_0}{(2\nu+1)\pi} \end{cases} \quad \text{となる。}$$

まとめると

$$C = \frac{4 C_0}{\pi} \sum_{\nu} \frac{1}{2 \nu + 1} \sin \left\{ \frac{(2 \nu + 1) \pi x}{h} \right\} \times \exp \left[- \left\{ \frac{(2 \nu + 1) \pi}{h} \right\}^2 D t \right]$$

となる。

実験的には平板中の溶質量は総括して平均濃度として測定され、

$$C_t = \frac{1}{h} \int_0^h C dx$$

と表わされる。

従って

$$C_t = \frac{4 C_0}{h \pi} \sum_{\nu} \exp \left[- \left\{ \frac{(2 \nu + 1) \pi}{h} \right\}^2 D t \right] \times \underbrace{\int_0^h \frac{1}{2 \nu + 1} \sin \left\{ \frac{(2 \nu + 1) \pi x}{h} \right\} dx}_{\text{---}}$$

となって、積分部分は次のように計算される。

$$\int_0^h \frac{1}{2\nu+1} \sin\left\{\frac{(2\nu+1)\pi x}{h}\right\} dx$$

$$= \frac{h}{(2\nu+1)^2\pi} \left[-\cos\left\{\frac{(2\nu+1)\pi x}{h}\right\} \right]_0^h$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{h}{(2\nu+1)^2\pi} \{1 - \cos(2\nu+1)\pi\} \\
&= \frac{2h}{(2\nu+1)^2\pi} \\
C_t &= \frac{8C_0}{\pi^2} \sum_{\nu} \frac{1}{(2\nu+1)^2} \\
&\quad \times \exp\left[-\left\{\frac{(2\nu+1)\pi}{h}\right\}^2 Dt\right] \\
\frac{C_t}{C_0} &= \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu} \frac{1}{(2\nu+1)^2} \\
&\quad \times \exp\left[-\left\{\frac{(2\nu+1)\pi}{h}\right\}^2 Dt\right]
\end{aligned}$$

t が十分大きい場合

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$\tau : \left(\frac{h}{\pi}\right)^2 \frac{1}{D}$$

$$\log\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \text{const.} - \frac{t}{\tau}$$

II 紙パルプの試験法

1. 残留リグニン

パルプ中の残留リグニンは蒸解過程での脱リグニンの程度を示し、パルプの品質を表すと共に反応の進行度を知る指標である。

1.1 カッパー価 (Kappa number) JIS P 8211

絶乾パルプ1gが消費する1/10N過マンガン酸カリウム溶液のml数を滴定法によって求め、それをもとに指標化した数値である。過マンガン酸塩は、パルプ中の残留リグニンのフェノール基に反応し、近接したメトキシル基を切断してメタノールとし、リグニンを水溶性物質に分解する。

$$K\alpha \text{ (カッパー価)} = P * f / W$$

P:実際に消費されたN/10過マンガン酸カリウム溶液のml数

W:試料の絶乾質量

f:補正係数

1.2 残留リグニン (Residual Lignin, Total Lignin, Klason Lignin)

パルプ中の炭水化物を72%硫酸中で分解した後に残る水不溶物を水洗し、絶乾重量を求め絶乾パルプに対する割合として表す。 (% on wood)

2. パルプ粘度

脱リグニン後のパルプを銅エチレンジアミン溶液 (CuEn液) に溶解して、キャピラリー粘度計にて溶液の落下時間と溶媒の落下時間とを測定し、相対粘度を算出する。文献によっては絶対数をcPの単位で表示している。

3. パルプ試験用手抄き紙の調製法 JIS P 8209

十分離解したパルプ試料を0.15%に希釈し、必要な米坪 (g/m²) になるように正確に手抄容器に流し込む。手抄容器の底面には60~120メッシュの金網 (ワイヤー) を置き、パルプ試料をさらに希釈して十分攪拌した後、パルプ操作により排水する。金網上に残ったパルプ層 (湿紙) 上に脱水用の口紙を数枚重ね、金属板 (クチャプレート) を重ねて、金属ロール (クチャロール) を転がすことにより口紙に吸水させる。口紙に付着した

手抄紙の上下に乾燥した口紙を重ね、金属製の乾燥プレートを置き、加圧機により3.5kg/cm²の圧力で脱水後乾燥した後、口紙からはがして手抄紙を取り出す。

4. 密度 (Density) JIS P 8118

マイクロメータを用いて紙の厚さを測定し、坪量 (g/cm²) を得られた紙の厚さで除した値を密度とする。

$$\text{密度 (g/cm}^3\text{)} = (\text{坪量 (g/cm}^2\text{)} / \text{厚さ (mm)}) * 1,000$$

5. 裂断長 (Breaking Length) JIS P 8113

一定寸法の紙試験片に張力を加え、破断するときの最高加重である引っ張り強さから求められる。繊維長、単繊維強度、繊維間結合の程度などが要因である。一定幅の紙を破断せずに延ばすことのできる長さ (km) を表す。輪転印刷用紙や包装用紙などに必要とされる強度である。

引っ張り強さ (kgf)

$$\text{裂断長 (km)} = \frac{\text{試験片の幅 (mm)} * \text{試験片の坪量 (g/m}^2\text{)}}{\text{引っ張り強さ (kgf)}} * 1000$$

6. 比破裂強さ (Burst factor) JIS P 8112, JIS P 8131

紙面に対し垂直な圧力を加えた時に、その紙を破裂させるのに要する力を表す。試験片を固定し、それが破れるまで定速でゴム膜を介して圧力を加える。袋用紙、包装用紙、箱用板紙などに必要とされる強度である。古くから経験的に行われている試験法で、論理的裏付けは希薄であるが、実際上有用な数値である。

破裂強さ (kgf/cm²)

$$\text{比破裂強さ} = \frac{\text{破裂強さ (kgf/cm}^2\text{)}}{\text{坪量 (g/m}^2\text{)}} * 100$$

7. 引裂き強さ (Tear factor) JIS P 8116

試験片にナイフできれめをいれ、一定長を継続して引き裂くのに要する仕事量を測定する。振子を落下させて紙を連続的に引き裂くように工夫された装置で、振子の位置エネルギーの差から仕事量を算出する。包装用紙のように使用に当

て引き裂き応力を受ける紙の評価に有効である。

$$\text{比引裂き強さ} = \frac{\text{引裂き強さ (gf)}}{\text{坪量 (g/m}^2\text{)}} * 100$$

8. 白色度 (Brightness) JIS P 8123

457nmの波長の光で紙面を照射したとき、酸化マグネシウム標準板に対する比反射率と定義される。単位は%で表される。

9. フリーネス (CSF: Canadian Standard Freeness) JIS P 8121

抄紙法が通常、網（ワイヤーと呼ぶ）上に0.3%程度のパルプスラリーを連続的に流下させて脱水することから、パルプの脱水性（ろ水度）を定量化するための経験的試験方法である。蒸解後のパルプを漂白して、叩解 (Beating) し3gを1リットルの水に分散する。規定された開口率のふるいを通してろ水する際に、規定された太さの流路管に設けられた側管から流れ出る、オーバーフロー水量をミリットル単位で表示する。叩解度が進めばCSFの値は小さくなる。400mlは標準条件である。

10. リグニン構造例

Fig.A.1 にブナ材 (Beech) のリグニン構造を示した。⁵⁴⁾

11. ソルボリシスパルプとクラフトパルプの比較

Fig.A.2 にブナ材 (Beech) から、両パルプ化法により得られたパルプの電子顕微鏡写真を示した。

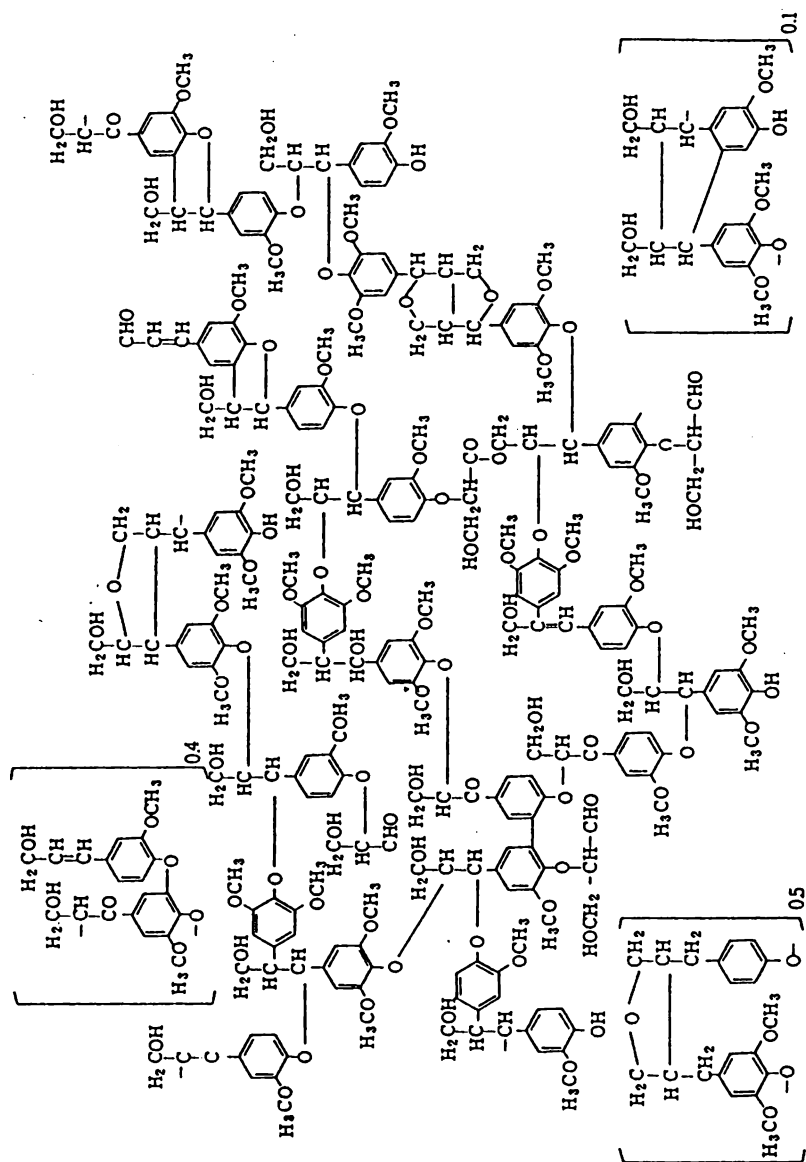
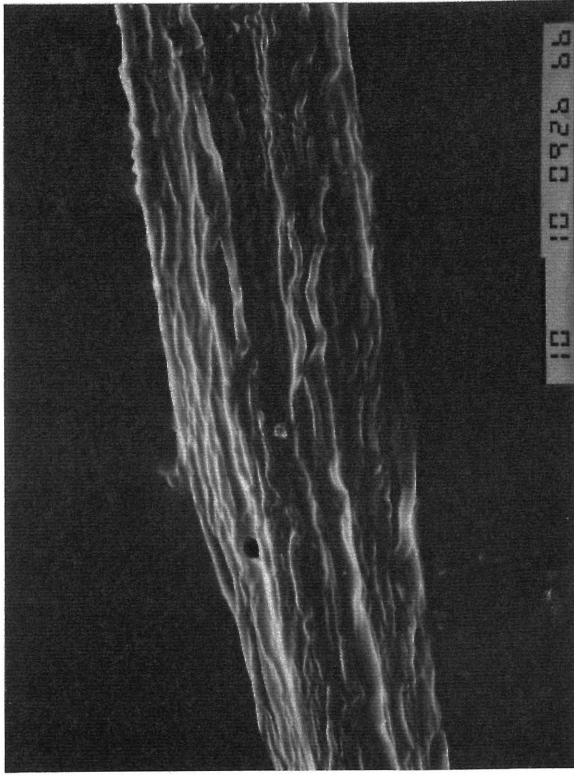


Fig.A.1 Primary structure of lignin in beech, proposed

by Nimz.⁵⁴



Kraft pulp



Solvolysis pulp

Fig.A.2 SEM photos of pulps (beech) obtained with kraft and solvolysis pulping method.

【謝 辞】

本論文をまとめるにあたって、その機会を与えてくださるとともに、大変にお忙しいにもかかわらず終始懇切なご指導とご教示を賜りました京都大学工学部化学工学教室の佐田榮三教授に心からお礼申し上げます。身に過ぎた光栄に浴させて頂き感謝致しております。同教室の熊沢英博助教授には、お忙しいなか論文の細部にいたるまで、丁寧に読んでいただきました。どのような言葉でお礼を申し上げればよいのか判りません。本当に有難うございました。

本研究を遂行するにあたり、㈱日本紙パルプ研究所可知省吾農学博士、荒木廣農学博士、高木均農学博士からは大変に厳しい議論と有益な示唆を頂きました。また身体はもとより、ノートや本までもクレゾール臭に浸かりながら共に実験に明け暮れた、㈱日本紙パルプ研究所の同僚諸氏には相当な無理を言ってきたように思います。4年半の間、渦中では先を読み切れずにいたこともありますが、振り返れば懐かしくもあります。エンジニアリング検討では中村哲士主席研究員を始め日揮株式会社の方々に種々お教え頂きました。皆様に改めてお礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、強力なご支援を戴きました㈱日本紙パルプ研究所常務取締役井上茂樹所長に感謝いたします。またこの研究成果を論文としてまとめるように強くお勧めいただき、さらにくじけそうになる気持ちを戒めていただいた元㈱日本紙パルプ研究所社長浅岡宏工学博士に厚くお礼申しあげます。復社後は神崎製紙株式会社西田行雄常務取締役、研究開発本部取締役桧垣泰司研究所長を始め多くの方々から、あたたかいご支援を戴きました。有難うございました。